

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013719970

WPI Acc No: 2001-204200/200121

XRAM Acc No: C01-060780

XRPX Acc No: N01-145865

Toner for recording method, e.g. electrophotography, comprises binder resin, colorant and wax, and has specified maximum heat-absorption peak, as measured by differential scanning calorimetry and viscoelastic characteristic

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: KARAKI Y; KASUYA T; YOSHIDA S; YUSA H

Number of Countries: 027 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1065569	A2	20010103	EP 2000113831	A	20000629	200121 B
JP 2001075305	A	20010323	JP 2000198776	A	20000630	200122
US 6300024	B1	20011009	US 2000605755	A	20000628	200162

Priority Applications (No Type Date): JP 99186712 A 19990630

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 1065569 A2 E 79 G03G-009/087

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2001075305 A 64 G03G-009/08

US 6300024 B1 G03G-013/01

Abstract (Basic): EP 1065569 A2

NOVELTY - Toner, comprising at least a binder resin, a colorant and a wax, has specified maximum heat-absorption peak, as measured by differential scanning calorimetry, viscoelastic characteristic and tetrahydrofuran (THF)-soluble content

DETAILED DESCRIPTION - The toner (I) has:

(A) a maximum heat-absorption peak of 60-135 degreesC as measured by differential scanning calorimetry (DSC),

(B) a viscoelastic characteristic measured at an angular frequency of the toner of 6.28 rad/sec including:

(i) a temperature giving a loss modulus G of  $3 \times 10^4$  Pa of 90-115 degreesC;

(ii) a temperature giving a loss modulus G of  $2 \times 10^4$  Pa of 95-120 degreesC;

(iii) a temperature giving a loss modulus G of  $1 \times 10^4$  Pa of 105-135 degreesC,

(iv) a tan delta (loss modulus G/storage modulus G') when  $G=1 \times 10^4$  Pa of 0.6-2.0;

(v) a storage modulus at 170 degreesC (G' (170 degreesC)) of  $1 \times 10^4$  Pa;

(vi) a loss modulus at 170 degreesC (G (170 degreesC)) of  $1 \times 10^4$  Pa; and

(vii) a ratio of a tan delta at 170 degreesC (tan delta<sub>170</sub>) to a tan delta at 150 degreesC (tan delta<sub>150</sub>) (tan delta<sub>170</sub>/tan delta<sub>150</sub>) of 1.05-1.6; and

(C) the toner contains a tetrahydrofuran (THF)-soluble content exhibiting a molecular weight distribution according to gel permeation chromatography (GPC) chromatogram providing a main peak in a molecular weight region of 2000-30000 and a ratio (Mw/Mn) of above 100 between weight-average molecular weight (Mw) and number-average molecular weight (Mn).

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (1) a two-component type developer comprising a toner (I) and a carrier;
- (2) a heat fixing method, comprising:
  - (i) forming a toner image on a recording material, and
  - (ii) fixing the toner image onto the recording material by causing a fixing member to contact the surface of the toner image formed on the recording material while applying heat and pressure to the toner image, wherein the fixing member supplies a silicone oil to a fixing surface of the toner image in an amount of  $0.1 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup> per unit area of the recording material in the fixing step;
- (3) the image forming method, comprising:
  - (a) charging an electrostatic latent image-bearing member;
  - (b) forming an electrostatic latent image on the charged latent image-bearing member;
  - (c) developing the electrostatic latent image with a toner to form a toner image;
  - (d) transferring the developed toner image onto a recording material via or without via an intermediate transfer member, and
  - (e) fixing the toner image onto the recording material by causing a fixing member to contact the surface of the toner image formed on the recording material while applying heat and pressure to the toner image; and
- (4) an apparatus unit detachably mountable on a main assembly of an image forming apparatus, comprising:
  - (a) toner for developing an electrostatic latent image;
  - (b) toner container for holding the toner;
  - (c) toner-carrying member for holding and carrying the toner to a developing region; and
  - (d) a toner layer thickness-regulating member for regulating a thickness of a layer of the toner held on the toner carrying member.

USE - Toner is useful for recording method, such as electrophotography, image forming method for visualizing electrostatic latent images and jet recording.

ADVANTAGE - The toner is effective in improving a low-temperature fixability and a high-temperature anti-offset characteristic while retaining an appropriate gloss of a fixed image in a broader temperature range.

pp; 79 DwgNo 0/11

#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Toner: The toner contains a THF-insoluble content of 0-15.0 (preferably 1-10.0) wt. % based on a weight of an entire resinous component of the toner.

The toner contains an organic metal compound.

The toner is a color toner comprising a dye or a pigment as the colorant, preferably a cyan toner containing a cyan colorant adapted to form a full color image by a combination of at least the cyan toner, a magenta toner, a yellow toner and a black toner, more preferably the toner is a magenta toner containing a magenta colorant adapted to form a full-color image by a combination of a cyan toner, the magenta toner, a yellow toner and a black toner, especially the toner is a yellow toner containing a yellow colorant adapted to form a full-color image by a combination of at least a cyan toner, a magenta toner, the yellow toner and a black toner, more especially the toner is a black toner containing a black colorant adapted to form a full color image by a combination of a cyan toner, a magenta toner, a yellow toner and the black toner.

Preferred Components: The THF-soluble content exhibits a molecular weight distribution according to GPC chromatogram providing a ratio (Mw/Mn) of 105-2,000.

Preferably the THF-soluble content exhibits a molecular weight distribution according to GPC chromatogram including a content (M1) of

a component having molecular weights of at most  $1 \times 10^4$  of 35-55 %, a content (M2) of a component having molecular weights above  $1 \times 10^4$  and at most  $5 \times 10^4$  of 30-45 %, a content (M3) of a component having molecular weights above  $5 \times 10^4$  and at most  $5 \times 10^5$  of 8-20 %, and a content (M4) of a component having molecular weights above  $5 \times 10^5$  of 2-12 %.

The contents M1, M2, M3 and M4 satisfy the following relationships: 75 % less than or equal to M1 + M2 less than or equal to 90 %, and M1 M2 M3 M4.

The viscoelastic characteristic includes a ratio ( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ ) of 1.15-1.4, a temperature giving a loss modulus G of  $1 \times 10^4$  Pa of 110-130 degreesC, a temperature giving a loss modulus G of  $3 \times 10^4$  Pa of 95-110 degreesC, a  $\tan \delta (G/G')$  when  $G=1 \times 10^4$  Pa of 0.7-1.5, preferably a  $\tan \delta (G/G')$  when  $G=3 \times 10^4$  Pa and a  $\tan \delta (G/G')$  when  $G=1 \times 10^4$  Pa providing a difference of below 0.4 as an absolute value.

The toner has a maximum heat-absorption peak of 60-125 (preferably 60-120) degreesC as measured by DSC.

The wax has a viscosity of 5-200 mpa.s at a temperature giving a loss modulus G of  $1 \times 10^4$  Pa as measured at an angular frequency of 6.28 rad/sec., exhibits a molecular weight distribution according to GPC chromatogram providing a ratio (Mw/Mn) of 1.0-2.0.

The Mn is 200-2,000 and the Mw is 200-2,500.

The wax comprises a hydrocarbon wax, preferably a polyethylene wax in an amount of 0.3-5.0 (preferably 0.5-5.0) wt. %.

The binder resin comprises a non-linear polyester resin obtained from a composition which comprises a polycarboxylic acid component and a polyhydric alcohol component, the composition comprising at least:

(a) A mol. % of a polycarboxylic acid component having at least three carboxyl groups;

(b) B mol % of a polycarboxylic acid component having a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group having 5-30 C atoms and/or a polyhydric alcohol component having a saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group having 5-30 C atoms;

(c) C mol % of an organic metal compound, satisfying the following relationships: 0.5 less than or equal to A less than or equal to 10; 5 less than or equal to B less than or equal to 30; 2 less than or equal to B/A less than or equal to 10; 0.2 less than or equal to C less than or equal to 10; and 2 less than or equal to A x C less than or equal to 50.

The saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon group having 5-30 C atoms is incorporated into a polyester resin skeleton as a branched chain.

The organic metal compound is a metal compound selected from a monoazo metal complex, an acetylacetone metal complex, a salicylic acid metal complex, an alkyl salicylic acid metal complex, dialkylsalicylic acid metal complex, an oxynaphthoic acid metal complex, a polycarboxylic acid metal complex, and a carboxylic acid metal salt.

Preferably the organic metal compound is an organic metal compound comprising a coordination or/and a bonding of a metal comprising aluminum or zirconium with an aromatic compound selected from aromatic diols, aromatic hydroxycarboxylic acids, aromatic monocarboxylic acids, and aromatic polycarboxylic acids.

The binder resin has an acid value of 2-20 mgKOH/g.

Preferred Method: The image forming method comprises:

(1) a first charging step of charging an electrostatic latent image-bearing member,

(2) a first latent image-forming step of forming an electrostatic latent image on the charged latent image-bearing member,

(3) a first developing step of developing the electrostatic latent image with a first toner to form a first toner image,

(4) a first transfer step of transferring the first toner image

onto an intermediate transfer member,

(5) a second charging step of charging an electrostatic latent image-bearing member, a second latent image-forming step of forming an electrostatic latent image on the charged latent image-bearing member,

(6) a second developing step of developing the electrostatic latent image with a second toner to form a second toner image,

(7) a second transfer step of transferring the second toner image onto the intermediate transfer member carrying the first toner image,

(8) a third charging step of charging an electrostatic latent image-bearing member,

(9) a third latent image-forming step of forming an electrostatic latent image on the charged latent image-bearing member,

(10) a third developing step of developing the electrostatic latent image with a third toner to form a third toner image,

(11) a third transfer step of transferring the third toner image onto the intermediate transfer member carrying the first and second toner images,

(12) a fourth charging step of charging an electrostatic latent image-bearing member,

(13) a fourth latent image-forming step of forming an electrostatic latent image on the charged latent image-bearing member,

(14) a fourth developing step of developing the electrostatic latent image with a fourth toner to form a fourth toner image,

(15) a fourth transfer step of transferring the fourth toner image onto the intermediate transfer member carrying the first, second and third toner images to form a multicolor toner image,

(16) a concurrent transfer step of transferring the multicolor toner image comprising the first to fourth toner images onto a recording material at the same time, and

(17) a fixing step of fixing the multicolor toner image on the recording material by causing a fixing member to contact the surface of the multicolor toner image while applying heat and pressure to the multicolor toner image to form a full-color image.

Title Terms: TONER; RECORD; METHOD; ELECTROPHOTOGRAPHIC; COMPRISE; BIND; RESIN; WAX; SPECIFIED; MAXIMUM; HEAT; ABSORB; PEAK; MEASURE; DIFFERENTIAL ; SCAN; CALORIMETER; VISCOELASTIC; CHARACTERISTIC

Derwent Class: A17; A23; A89; E12; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/087; G03G-013/01

International Patent Class (Additional): G03G-009/083; G03G-009/09; G03G-009/097; G03G-009/113; G03G-015/01; G03G-015/08; G03G-015/16; G03G-015/20

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01D; A12-L05C2; E05-B03; E05-M; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* H721 J0 J013 J014 J1 J173 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332 M333 M334 M340 M343 M344 M382 M391 M416 M620 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92301-K 0034-92301-M

\*02\* H4 H403 H404 H405 H483 H484 H721 H8 L630 L699 M280 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332 M333 M334 M340 M343 M344 M383 M391 M416 M620 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92302-K 0034-92302-M

\*03\* A424 A430 A540 A960 C710 G011 G014 G015 G017 G100 H4 H401 H441 H8 J0 J011 J012 J1 J131 J231 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M320 M411 M510 M520 M531 M540 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92303-K 0034-92303-M

\*04\* G020 G021 G022 G029 G221 H4 H401 H441 H8 J0 J011 J1 J131 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92304-K 0034-92304-M

\*05\* H714 H721 J0 J011 J1 J171 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220

M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M262 M281 M320 M416  
 M620 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92305-K 0034-92305-M  
 \*06\* G001 G002 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100  
 G111 G221 G299 H713 H716 H721 H722 K0 K5 K534 M121 M122 M124 M145  
 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225  
 M226 M231 M232 M233 M273 M280 M281 M282 M320 M414 M416 M510 M520  
 M531 M532 M540 M620 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92306-K  
 0034-92306-M  
 \*07\* A400 A500 A600 A960 C801 C802 C803 C804 C805 C806 C807 J5 J582 M210  
 M211 M262 M282 M311 M321 M342 M382 M391 M411 M510 M520 M530 M540  
 M620 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92307-K 0034-92307-M  
 \*08\* A313 A540 A960 C710 G001 G002 G011 G012 G013 G020 G021 G022 G029  
 G040 G100 G221 H4 H402 H442 H8 M280 M320 M411 M510 M520 M531 M540  
 M630 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92308-K 0034-92308-M  
 \*09\* A313 A540 A960 C710 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016  
 G017 G018 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G221 H401 H441 J0 J011 J012  
 J013 J014 J1 J131 J132 J133 M280 M320 M411 M510 M520 M531 M540 M630  
 M782 M904 M905 Q140 Q348 R043 0034-92309-K 0034-92309-M

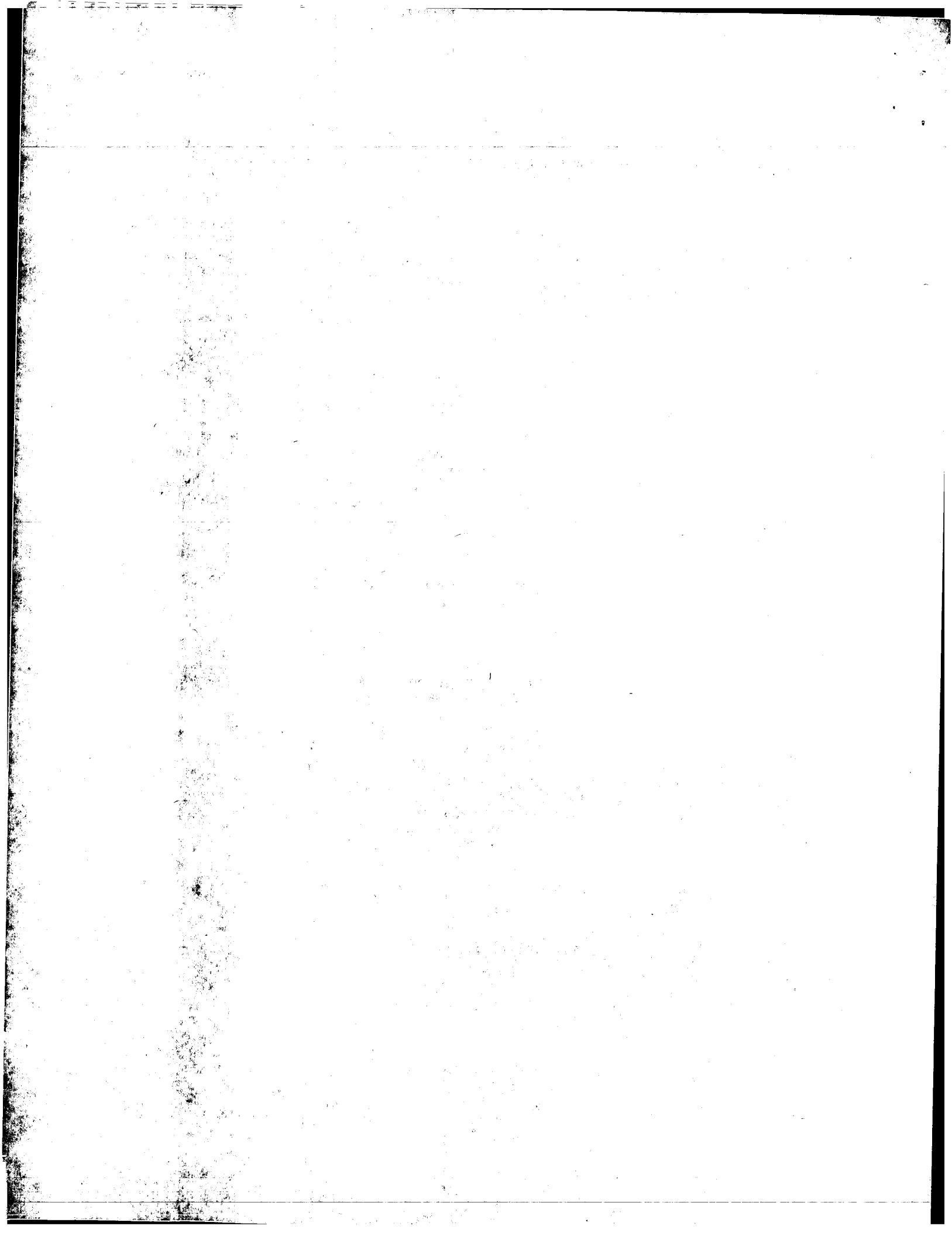
Polymer Indexing (PS):

<01>  
 \*001\* 018; G0997-R D01 F26 G4024-R D60 F35-R; P0839-R F41 D01 D63; P0840  
 P0839 F41 D01 D63  
 \*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q8786 Q8775; Q9999 Q8797  
 Q8775; B9999 B3963-R B3930 B3838 B3747; B9999 B4002 B3963 B3930  
 B3838 B3747  
 <02>  
 \*001\* 018; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;  
 H0000; S9999 S1376; P1150 ; P1161  
 \*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q8786 Q8775; Q9999 Q8797  
 Q8775; B9999 B3963-R B3930 B3838 B3747; B9999 B4002 B3963 B3930  
 B3838 B3747  
 \*003\* 018; B9999 B3587 B3554; B9999 B5107-R B4977 B4740  
 <03>  
 \*001\* 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1376  
 \*002\* 018; ND01; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q8786 Q8775; Q9999 Q8797  
 Q8775; B9999 B3963-R B3930 B3838 B3747; B9999 B4002 B3963 B3930  
 B3838 B3747

Generic Compound Numbers: 0034-92301-K; 0034-92301-M; 0034-92302-K;  
 0034-92302-M; 0034-92303-K; 0034-92303-M; 0034-92304-K; 0034-92304-M;  
 0034-92305-K; 0034-92305-M; 0034-92306-K; 0034-92306-M; 0034-92307-K;  
 0034-92307-M; 0034-92308-K; 0034-92308-M; 0034-92309-K; 0034-92309-M

Key Word Indexing Terms:

\*01\* 0034-92301-CL 0034-92302-CL 0034-92303-CL 0034-92304-CL  
 0034-92305-CL 0034-92306-CL 0034-92307-CL 0034-92308-CL  
 0034-92309-CL



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-75305  
(P2001-75305A)

(43) 公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5
9/083		15/01	J
9/087			1 1 4 A
9/097		15/08	5 0 6 A
9/09		15/16	
審査請求 未請求 請求項の数166 O L (全 64 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-198776 (P2000-198776)  
(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-186712  
(32) 優先日 平成11年6月30日 (1999.6.30)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 遊佐 寛  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内  
(72) 発明者 粕谷 貴重  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ  
ン株式会社内  
(74) 代理人 100090538  
弁理士 西山 恵三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー、二成分系現像剤、加熱定着方法、画像形成方法及び装置ユニット

(57) 【要約】

【課題】 実質的にオイルの使用無しに定着を行うことのできる耐オフセット性に優れ、低温定着が可能で、幅広い温度域で適度なグロスの画像が得られるトナーの提供。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、該トナーはDSC測定による最大吸熱ピークが60～135℃にあり、該トナーは、周波数6.28rad/secで測定される特定の粘弾性特性を有しており、該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、Mw/Mnが100より大きいことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーにおいて、  
該トナーは、示差走査熱量計 (DSC) 測定による最大吸熱ピークが60～135℃にあり、  
該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90～115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95～120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105～135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比 ( $G''/G' = \tan \delta$ ) が0.6～2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比 ( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ ) が1.05～1.6の範囲であり、

該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比 ( $M_w/M_n$ ) が1.00より大きいことを特徴とするトナー。

【請求項2】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として0～15.0重量%であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として1～10.0重量%であることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項4】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比 ( $M_w/M_n$ ) が1.05～2.00であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、分子量1万以下の成分の含有量 ( $M_1$ ) が35～55%であり、分子量1万超5万以下の成分の含有量 ( $M_2$ ) が30～45%であり、分子量5万超50万以下の成分の含有量 ( $M_3$ ) が8～20%であり、分子量50万超の成分の含有量 ( $M_4$ ) が2～12%であり、各含有量 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 及び $M_4$ は、下記関係

$$75\% \leq M_1 + M_2 \leq 90\%$$

$$M_1 > M_2 > M_3 > M_4$$

を満足することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比 ( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ ) が1.15～1.4の範囲であ

ることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が110～130℃であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が95～110℃であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のトナー。

【請求項9】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比 ( $G''/G' = \tan \delta$ ) が0.7～1.5の範囲であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のトナー。

【請求項10】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比 ( $G''/G' = \tan \delta$ ) の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比 ( $G''/G' = \tan \delta$ ) の値との差の絶対値が0.4未満であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 該トナーは、示差走査熱量計 (DSC) 測定による最大吸熱ピークが60～125℃にあることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが60～120℃にあることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 該ワックスの粘度が、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度において、5乃至200mPa·sであることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のトナー。

【請求項14】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比 ( $M_w/M_n$ ) が1.0～2.0であることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、数平均分子量 ( $M_n$ ) が200～2000であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が200～2500であることを特徴とする請求項14に記載のトナー。

【請求項16】 該ワックスは、炭化水素系ワックスを有することを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項17】 該ワックスは、ポリエチレンワックス



を有することを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 該ワックスは、トナー中に0.3～5.0重量%含有されていることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項19】 該ワックスは、トナー中に0.5～5.0重量%含有されていることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 該トナーは、有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載のトナー。

【請求項21】 該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、

該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B\text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 該トナーは、有機金属化合物を含有しており、

該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B\text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足しており、

該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量

$A\text{mol}\%$ と、該トナー中の有機金属化合物の含有量 $C$ 重量%とが下記関係

$$0.2 \leq C \leq 10$$

$$2 \leq A \times C \leq 50$$

を満足していることを特徴とする請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項23】 該炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入されていることを特徴とする請求項21又は22に記載のトナー。

【請求項24】 該有機金属化合物は、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩からなるグループから選択される金属化合物であることを特徴とする請求項20乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 該有機金属化合物は、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項20乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 該結着樹脂は、酸価が2～20mg KOH/gであることを特徴とする請求項1乃至25のいずれかに記載のトナー。

【請求項27】 該トナーは、着色剤として染料又は顔料を含有するカラートナーであることを特徴とする請求項1乃至26のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのシアン着色剤を含有するシアントナーであることを特徴とする請求項27に記載のトナー。

【請求項29】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのマゼンタ着色剤を含有するマゼンタナーであることを特徴とする請求項27に記載のトナー。

【請求項30】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのイエロー着色剤を含有するイエロートナーであることを特徴とする請求項27に記載のトナー。

【請求項31】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのブラック着色剤を含有するブラックトナーであることを特徴と

する請求項27に記載のトナー。

【請求項32】 トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤において、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、

該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60～135℃にあり、

該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90～115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95～120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105～135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6～2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.05～1.6の範囲であり、

該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項33】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として0～15.0重量%であることを特徴とする請求項32に記載の二成分系現像剤。

【請求項34】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として1～10.0重量%であることを特徴とする請求項32に記載の二成分系現像剤。

【請求項35】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が105～2,000であることを特徴とする請求項32乃至34に記載の二成分系現像剤。

【請求項36】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、分子量1万以下の成分の含有量(M1)が35～55%であり、分子量1万超5万以下の成分の含有量(M2)が30～45%であり、分子量5万超50万以下の成分の含有量(M3)が8～20%であり、分子量50万超の成分の含有量(M4)が2～12%であり、各含有量M1、M2、M3及びM4は、下記関係

$$75\% \leq M1 + M2 \leq 90\%$$

$$M1 > M2 > M3 > M4$$

を満足することを特徴とする請求項32乃至35のい

れかに記載の二成分系現像剤。

【請求項37】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.15～1.4の範囲であることを特徴とする請求項32乃至36のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項38】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が110～130℃であることを特徴とする請求項32乃至37のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項39】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が95～110℃であることを特徴とする請求項32乃至38のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項40】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.7～1.5の範囲であることを特徴とする請求項32乃至39のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項41】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値との差の絶対値が0.4未満であることを特徴とする請求項32乃至40のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項42】 該トナーは、示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60～125℃にあることを特徴とする請求項32乃至41のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項43】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが60～120℃にあることを特徴とする請求項32乃至41のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項44】 該ワックスの粘度が、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度において、5乃至200mPa·sであることを特徴とする請求項32乃至43のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項45】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が1.0～2.0であることを特徴とする請求項32乃至44のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項46】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が200～2000であり、重量平均分子量( $M_w$ )が200～2500で

あることを特徴とする請求項45に記載の二成分系現像剤。

【請求項47】 該ワックスは、炭化水素系ワックスを有することを特徴とする請求項32乃至46のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項48】 該ワックスは、ポリエチレンワックスを有することを特徴とする請求項32乃至46のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項49】 該ワックスは、トナー中に0.3～5.0重量%含有されていることを特徴とする請求項32乃至48のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項50】 該ワックスは、トナー中に0.5～5.0重量%含有されていることを特徴とする請求項32乃至48のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項51】 該トナーは、有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項32乃至50のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項52】 該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、

該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び

(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B\text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることを特徴とする請求項32乃至51のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項53】 該トナーは、有機金属化合物を含有しており、

該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び

(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアル

コール成分の総含有量 $B\text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足しており、

該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、該トナー中の有機金属化合物の含有量 $C$ 重量%とが下記関係

$$0.2 \leq C \leq 10$$

$$2 \leq A \times C \leq 50$$

を満足していることを特徴とする請求項32乃至51のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項54】 該炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入されていることを特徴とする請求項52又は53に記載の二成分系現像剤。

【請求項55】 該有機金属化合物は、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩からなるグループから選択される金属化合物であることを特徴とする請求項51乃至54のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項56】 該有機金属化合物は、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項51乃至54のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項57】 該結着樹脂は、酸価が2～20mg KOH/gであることを特徴とする請求項32乃至56のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項58】 該トナーは、着色剤として染料又は顔料を含有するカラートナーであることを特徴とする請求項32乃至57のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項59】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせるフルカラー画像を形成するためのシアン着色剤を含有するシアントナーであることを特徴とする請求項58に記載の二成分系現像剤。

【請求項60】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせるフルカラー画像を形成するためのマゼンタ着色剤を含有するマゼンタトナーであることを特徴とする請求項58に記載の二成分系現像剤。

【請求項61】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナー

ーを組み合わせフルカラー画像を形成するためのイエロー着色剤を含有するイエロートナーであることを特徴とする請求項58に記載の二成分系現像剤。

【請求項62】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせフルカラー画像を形成するためのブラック着色剤を含有するブラックトナーであることを特徴とする請求項58に記載の二成分系現像剤。

【請求項63】 該キャリアは、磁性キャリア粒子を有することを特徴とする請求項32乃至62のいずれかに記載の二成分系現像剤。

【請求項64】 該キャリアは、磁性キャリアコアの表面が樹脂被覆層によって被覆されている樹脂被覆キャリアであることを特徴とする請求項63に記載の二成分系現像剤。

【請求項65】 記録材上に形成されているトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、

該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが $60 \sim 135^\circ\text{C}$ にあり、

該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $90 \sim 115^\circ\text{C}$ 、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $95 \sim 120^\circ\text{C}$ 、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $105 \sim 135^\circ\text{C}$ であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が $0.6 \sim 2.0$ の範囲であり、かつ、 $170^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲にあり、 $170^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{170}$ と $150^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が $1.05 \sim 1.6$ の範囲であり、

該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量 $2000 \sim 30,000$ の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が $1.00$ より大きいことを特徴とする加熱定着方法。

【請求項66】 該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材にシリコンオイルを供給せずに定着を行うことを特徴とする請求項65に記載の加熱定着方法。

【請求項67】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として $0 \sim 15.0$ 重量%であることを特徴とする請求項65又は66に記載の加熱定着方法。

【請求項68】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として $1 \sim 10.0$ 重量%であることを特徴とする請求項65又は66に記載の加熱定着方法。

【請求項69】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が $105 \sim 2,000$ であることを特徴とする請求項65乃至68に記載の加熱定着方法。

【請求項70】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、分子量 $1$ 万以下の成分の含有量( $M1$ )が $35 \sim 55\%$ であり、分子量 $1$ 万超 $5$ 万以下の成分の含有量( $M2$ )が $30 \sim 45\%$ であり、分子量 $5$ 万超 $50$ 万以下の成分の含有量( $M3$ )が $8 \sim 20\%$ であり、分子量 $50$ 万超の成分の含有量( $M4$ )が $2 \sim 12\%$ であり、各含有量 $M1$ 、 $M2$ 、 $M3$ 及び $M4$ は、下記関係

$$75\% \leq M1 + M2 \leq 90\%$$

$$M1 > M2 > M3 > M4$$

を満足することを特徴とする請求項65乃至69のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項71】 該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、 $170^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{170}$ と $150^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が $1.15 \sim 1.4$ の範囲であることを特徴とする請求項65乃至70のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項72】 該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $110 \sim 130^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項65乃至71のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項73】 該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $95 \sim 110^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項65乃至72のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項74】 該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が $0.7 \sim 1.5$ の範囲であることを特徴とする請求項65乃至73のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項75】 該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾

性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値との差の絶対値が0.4未満であることを特徴とする請求項65乃至74のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項76】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが60～125℃にあることを特徴とする請求項65乃至75のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項77】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが60～120℃にあることを特徴とする請求項65乃至75のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項78】 該ワックスの粘度が、該トナーの周波数6.28 rad/secで測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$  Paを示す温度において、5乃至200 mPa・sであることを特徴とする請求項65乃至77のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項79】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が1.0～2.0であることを特徴とする請求項65乃至78のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項80】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が200～2000であり、重量平均分子量( $M_w$ )が200～2500であることを特徴とする請求項79に記載の加熱定着方法。

【請求項81】 該ワックスは、炭化水素系ワックスを有することを特徴とする請求項65乃至80のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項82】 該ワックスは、ポリエチレンワックスを有することを特徴とする請求項65乃至80のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項83】 該ワックスは、トナー中に0.3～5.0重量%含有されていることを特徴とする請求項65乃至82のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項84】 該ワックスは、トナー中に0.5～5.0重量%含有されていることを特徴とする請求項65乃至82のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項85】 該トナーは、有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項65乃至84のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項86】 該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量A mol %と、

炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量B mol %とが、下記関係  
 $0.5 \leq A \leq 10$

$5 \leq B \leq 30$

$2 \leq B/A \leq 10$

を満足していることを特徴とする請求項65乃至85のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項87】 該トナーは、有機金属化合物を含有しており、

該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び

(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量A mol %と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量B mol %とが、下記関係

$0.5 \leq A \leq 10$

$5 \leq B \leq 30$

$2 \leq B/A \leq 10$

を満足しており、

該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量A mol %と、該トナー中の有機金属化合物の含有量C重量%とが下記関係

$0.2 \leq C \leq 10$

$2 \leq A \times C \leq 50$

を満足していることを特徴とする請求項65乃至85のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項88】 該炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入されていることを特徴とする請求項86又は87に記載の加熱定着方法。

【請求項89】 該有機金属化合物は、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩からなるグループから選択される金属化合物であることを特徴とする請求項85乃至88のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項90】 該有機金属化合物は、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳

香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項85乃至88のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項91】 該結着樹脂は、酸価が2～20mg KOH/gであることを特徴とする請求項65乃至90のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項92】 該トナーは、着色剤として染料又は顔料を含有するカラートナーであることを特徴とする請求項65乃至91のいずれかに記載の加熱定着方法。

【請求項93】 該トナー画像は、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせて形成されている多色カラートナー画像であり、該多色カラートナー画像を該記録材に定着してフルカラー画像を形成する加熱定着方法であり、

該シアントナー、該マゼンタトナー、該イエロートナー及び該ブラックトナーからなるグループから選択される少なくとも1種のカラートナーは、該カラートナーであることを特徴とする請求項92に記載の加熱定着方法。

【請求項94】 該カラートナーは、シアン着色剤を含有するシアントナーであることを特徴とする請求項93に記載の加熱定着方法。

【請求項95】 該カラートナーは、マゼンタ着色剤を含有するマゼンタトナーであることを特徴とする請求項93に記載の加熱定着方法。

【請求項96】 該カラートナーは、イエロー着色剤を含有するイエロートナーであることを特徴とする請求項93に記載の加熱定着方法。

【請求項97】 該カラートナーは、ブラック着色剤を含有するブラックトナーであることを特徴とする請求項93に記載の加熱定着方法。

【請求項98】 潜像保持体を帯電する帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；該静電潜像をトナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；現像されたトナー画像を中間転写体を介して、又は、介さずに記録材上に転写する転写工程；及び記録材上に転写されているトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であり、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、

該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが $60 \sim 135^\circ\text{C}$ にあり、

該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4 \text{ Pa}$

を示す温度が $90 \sim 115^\circ\text{C}$ 、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $95 \sim 120^\circ\text{C}$ 、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度が $105 \sim 135^\circ\text{C}$ であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が $0.6 \sim 2.0$ の範囲であり、かつ、 $170^\circ\text{C}$ における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4 \text{ Pa}$ の範囲にあり、 $170^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{170}$ と $150^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が $1.05 \sim 1.6$ の範囲であり、

該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量 $2000 \sim 30,000$ の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする画像形成方法。

【請求項99】 該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材にシリコンオイルを供給せずに定着を行うことを特徴とする請求項98に記載の画像形成方法。

【請求項100】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として $0 \sim 15.0$ 重量%であることを特徴とする請求項98又は99に記載の画像形成方法。

【請求項101】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として $1 \sim 10.0$ 重量%であることを特徴とする請求項98又は99に記載の画像形成方法。

【請求項102】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が $105 \sim 2,000$ であることを特徴とする請求項98乃至101のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項103】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、分子量1万以下の成分の含有量( $M_1$ )が $35 \sim 55\%$ であり、分子量1万超5万以下の成分の含有量( $M_2$ )が $30 \sim 45\%$ であり、分子量5万超50万以下の成分の含有量( $M_3$ )が $8 \sim 20\%$ であり、分子量50万超の成分の含有量( $M_4$ )が $2 \sim 12\%$ であり、各含有量 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 及び $M_4$ は、下記関係

$$75\% \leq M_1 + M_2 \leq 90\%$$

$$M_1 > M_2 > M_3 > M_4$$

を満足することを特徴とする請求項98乃至102のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項104】 該トナーの周波数 $6.28 \text{ rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、 $170^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{170}$ と $150^\circ\text{C}$ における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が $1.15 \sim 1.4$ の範

囲であることを特徴とする請求項98乃至103のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項105】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4\text{Pa}$ を示す温度が $110 \sim 130^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項98乃至104のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項106】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4\text{Pa}$ を示す温度が $95 \sim 110^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項98乃至105のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項107】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4\text{Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が $0.7 \sim 1.5$ の範囲であることを特徴とする請求項98乃至106のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項108】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4\text{Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4\text{Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値との差の絶対値が $0.4$ 未満であることを特徴とする請求項98乃至107のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項109】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが $60 \sim 125^\circ\text{C}$ にあることを特徴とする請求項98乃至108のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項110】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが $60 \sim 120^\circ\text{C}$ にあることを特徴とする請求項98乃至108のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項111】 該ワックスの粘度が、該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4\text{Pa}$ を示す温度において、 $5$ 乃至 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする請求項98乃至110のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項112】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が $1.0 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項98乃至111のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項113】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が $200 \sim 2000$ であり、重量平均分子量( $M_w$ )が $200 \sim 2500$ であることを特徴とする請求項112に記載の画像形成方法。

【請求項114】 該ワックスは、炭化水素系ワックスを有することを特徴とする請求項98乃至113のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項115】 該ワックスは、ポリエチレンワックスを有することを特徴とする請求項98乃至113のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項116】 該ワックスは、トナー中に $0.3 \sim 5.0$ 重量%含有されていることを特徴とする請求項98乃至115のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項117】 該ワックスは、トナー中に $0.5 \sim 5.0$ 重量%含有されていることを特徴とする請求項98乃至115のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項118】 該トナーは、有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項98乃至117のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項119】 該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、

該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B\text{mol}\%$ とが、下記関係 $0.5 \leq A \leq 10$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることを特徴とする請求項98乃至118のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項120】 該トナーは、有機金属化合物を含有しており、

該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A\text{mol}\%$ と、炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B\text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足しており、

該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量  $A \text{ mol} \%$  と、該トナー中の有機金属化合物の含有量  $C$  重量%とが下記関係

$$0.2 \leq C \leq 10$$

$$2 \leq A \times C \leq 50$$

を満足していることを特徴とする請求項98乃至118のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項121】 該炭素数5〜30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入されていることを特徴とする請求項119又は120に記載の画像形成方法。

【請求項122】 該有機金属化合物は、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩からなるグループから選択される金属化合物であることを特徴とする請求項118乃至121のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項123】 該有機金属化合物は、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は/及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項118乃至121のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項124】 該結着樹脂は、酸価が2〜20 mg KOH/gであることを特徴とする請求項98乃至123のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項125】 該トナーは、着色剤として染料又は顔料を含有するカラートナーであることを特徴とする請求項98乃至124のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項126】 潜像保持体を帯電する第1の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第1の潜像形成工程；該静電潜像を第1のトナーにより現像して第1のトナー画像を形成する第1の現像工程；現像された第1のトナー画像を中間転写体上に転写する第1の転写工程；潜像保持体を帯電する第2の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第2の潜像形成工程；該静電潜像を第2のトナーにより現像して第2のトナー画像を形成する第2の現像工程；現像された第2のトナー画像を第1のトナー画像が転写されている中間転写体に転写する第2の転写工程；潜像保持体を帯電する第3の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第3の潜像形成工程；該静電潜像を第3のトナーにより現像して第3のトナー画像を形成する第3の現像工程；現像された第3のトナー画像を第1のトナー画像及び第2のトナー画像が転写されている中間転写体上に転写する第3の転写工程；潜像保持体を帯電する第4

の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第4の潜像形成工程；該静電潜像を第4のトナーにより現像して第4のトナー画像を形成する第4の現像工程；現像された第4のトナー画像を第1のトナー画像、第2のトナー画像及び第3のトナー画像が転写されている中間転写体上に転写する第4の転写工程；該中間転写体上に転写された第1のトナー画像、第2のトナー画像、第3のトナー画像及び第4のトナー画像を有する多色トナー画像を記録材上に一括して2次転写する一括転写工程；及び記録材上に一括して2次転写された該多色トナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該多色トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該多色トナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、

該第1のトナーは、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択されるカラートナーであり、

該第2のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、

該第3のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー及び第2のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、

該第4のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー、第2のトナーとして選択されたカラートナー及び第3のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのカラートナーであることを特徴とする請求項125に記載の画像形成方法。

【請求項127】 潜像保持体を帯電する第1の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第1の潜像形成工程；該静電潜像を第1のトナーにより現像して第1のトナー画像を形成する第1の現像工程；現像された第1のトナー画像を記録材上に転写する第1の転写工程；潜像保持体を帯電する第2の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第2の潜像形成工程；該静電潜像を第2のトナーにより現像して第2のトナー画像を形成する第2の現像工程；現像された第2のトナー画像を第1のトナー画像が転写されている記録材上に転写する第2の転写工程；潜像保持体を帯電する第3の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第3の潜像形成工程；該静電潜像を第3のトナーにより現像して第3のトナー画像を形成する第3の現像工程；現像された第3のトナー画像を第1のトナー画像及び第2のトナー画像が転写されている記録材上に転写する第3の転写工程；潜像保持体を帯電する第4の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第4の潜像形成工程；該静電潜像を第4のトナーにより現像して第4のトナー画像を形成する第4の現像工程；現像された第4のトナー画像を第1のトナー画像、第2のトナ



一画像及び第3のトナー画像が転写されている記録材上に転写する第4の転写工程；記録材上に順次転写された第1のトナー画像、第2のトナー画像、第3のトナー画像及び第4のトナー画像を有する多色トナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該多色トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該多色トナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、

該第1のトナーは、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択されるカラートナーであり、

該第2のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、

該第3のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー及び第2のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、

該第4のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー、第2のトナーとして選択されたカラートナー及び第3のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのカラートナーであることを特徴とする請求項125に記載の画像形成方法。

【請求項128】 該現像工程において、現像剤担持体に交流成分を有する現像バイアス電圧を印加して、該現像剤担持体上に担持されている現像剤が有するトナーにより該静電潜像を現像することを特徴とする請求項98乃至127のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項129】 該現像剤担持体上に担持されている現像剤は、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤であることを特徴とする請求項128に記載の画像形成方法。

【請求項130】 該現像剤担持体上に担持されている現像剤は、磁性体含有している磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤であることを特徴とする請求項128に記載の画像形成方法。

【請求項131】 該現像剤担持体上に担持されている現像剤は、磁性キャリア及び非磁性トナーを有する二成分系現像剤であることを特徴とする請求項128に記載の画像形成方法。

【請求項132】 画像形成装置本体に脱離可能に装着される装置ユニットにおいて、

該装置ユニットは、静電潜像を現像するためのトナー、該トナーを保有するためのトナー容器、該トナー容器に保有されているトナーを担持し、且つ現像領域に搬送するためのトナー担持体、及び、該トナー担持体に担持されるトナーの層厚を規制するためのトナー層厚規制部材を少なくとも有しており、

該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、

該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60~135℃にあり、

該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90~115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95~120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105~135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6~2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.05~1.6の範囲であり、

該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000~30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が1.0より大きいことを特徴とする装置ユニット。

【請求項133】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として0~15.0重量%であることを特徴とする請求項132に記載の装置ユニット。

【請求項134】 該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として1~10.0重量%であることを特徴とする請求項132に記載の装置ユニット。

【請求項135】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が1.05~2.00であることを特徴とする請求項132乃至134のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項136】 該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、分子量1万以下の成分の含有量(M1)が35~55%であり、分子量1万超5万以下の成分の含有量(M2)が30~45%であり、分子量5万超50万以下の成分の含有量(M3)が8~20%であり、分子量50万超の成分の含有量(M4)が2~12%であり、各含有量M1、M2、M3及びM4は、下記関係

$$75\% \leq M1 + M2 \leq 90\%$$

$$M1 > M2 > M3 > M4$$

を満足することを特徴とする請求項132乃至135のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項137】 該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.15~1.4の範

囲であることを特徴とする請求項132乃至136のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項138】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{Pa}$ を示す温度が $110 \sim 130^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項132乃至137のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項139】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4 \text{Pa}$ を示す温度が $95 \sim 110^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項132乃至138のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項140】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 \text{Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が $0.7 \sim 1.5$ の範囲であることを特徴とする請求項132乃至139のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項141】 該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4 \text{Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値との差の絶対値が $0.4$ 未満であることを特徴とする請求項132乃至140のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項142】 該トナーは、示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが $60 \sim 125^\circ\text{C}$ にあることを特徴とする請求項132乃至141のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項143】 該トナーは、DSC測定による最大吸熱ピークが $60 \sim 120^\circ\text{C}$ にあることを特徴とする請求項132乃至141のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項144】 該ワックスの粘度が、該トナーの周波数 $6.28\text{rad/sec}$ で測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{Pa}$ を示す温度において、 $5$ 乃至 $200 \text{mPa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする請求項132乃至143のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項145】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が $1.0 \sim 2.0$ であることを特徴とする請求項132乃至144のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項146】 該ワックスは、GPCによる分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が $200 \sim 2000$ であり、重量平均分子量( $M_w$ )が $200 \sim 2500$ であることを特徴とする請求項145に記載の装置ユニット。

【請求項147】 該ワックスは、炭化水素系ワックスを有することを特徴とする請求項132乃至146のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項148】 該ワックスは、ポリエチレンワックスを有することを特徴とする請求項132乃至146のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項149】 該ワックスは、トナー中に $0.3 \sim 5.0$ 重量%含有されていることを特徴とする請求項132乃至148のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項150】 該ワックスは、トナー中に $0.5 \sim 5.0$ 重量%含有されていることを特徴とする請求項132乃至148のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項151】 該トナーは、有機金属化合物を含有することを特徴とする請求項132乃至150のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項152】 該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、

該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び/又は炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A \text{mol}\%$ と、炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B \text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることを特徴とする請求項132乃至151のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項153】 該トナーは、有機金属化合物を含有しており、

該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び/又は炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A \text{mol}\%$ と、炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B \text{mol}\%$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足しており、

該組成物中の該3価以上の多価カルボン酸成分の含有量  $A \text{ mol\%}$  と、該トナー中の有機金属化合物の含有量  $C \text{ 重量\%}$  とが下記関係

$$0.2 \leq C \leq 10$$

$$2 \leq A \times C \leq 50$$

を満足していることを特徴とする請求項132乃至151のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項154】 該炭素数5〜30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入されていることを特徴とする請求項132又は153に記載の装置ユニット。

【請求項155】 該有機金属化合物は、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩からなるグループから選択される金属化合物であることを特徴とする請求項132乃至154のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項156】 該有機金属化合物は、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は/及び結合している有機金属化合物であることを特徴とする請求項132乃至154のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項157】 該結着樹脂は、酸価が2〜20 mg KOH/gであることを特徴とする請求項132乃至156のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項158】 該トナーは、着色剤として染料又は顔料を含有するカラートナーであることを特徴とする請求項132乃至157のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項159】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのシアン着色剤を含有するシアントナーであることを特徴とする請求項158に記載の装置ユニット。

【請求項160】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのマゼンタ着色剤を含有するマゼンタトナーであることを特徴とする請求項158に記載の装置ユニット。

【請求項161】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのイエロ

ー着色剤を含有するイエロートナーであることを特徴とする請求項158に記載の装置ユニット。

【請求項162】 該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのブラック着色剤を含有するブラックトナーであることを特徴とする請求項158に記載の装置ユニット。

【請求項163】 該装置ユニットは、潜像保持体をさらに有していることを特徴とする請求項132乃至162のいずれかに記載の装置ユニット。

【請求項164】 該装置ユニットは、該潜像保持体の表面をクリーニングするためのクリーニング部材をさらに有していることを特徴とする請求項163に記載の装置ユニット。

【請求項165】 該装置ユニットは、該潜像保持体を帯電するための帯電部材をさらに有していることを特徴とする請求項163に記載の装置ユニット。

【請求項166】 該装置ユニットは、該潜像保持体の表面をクリーニングするためのクリーニング部材及び該潜像保持体を帯電するための帯電部材をさらに有していることを特徴とする請求項163に記載の装置ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電潜像を顕像化するための画像形成方法に使用されるトナー及びトナージェット法に使用されるトナー、このトナーを用いる二成分系現像剤、加熱定着法、画像形成方法に及び装置ユニットに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで、該潜像をトナーで現像を行って、可視像とし、必要に応じて紙などの記録材（転写材）にトナーを転写させた後、熱・圧力により記録材上にトナー画像を定着して複写物を得るものであり、そして転写せず感光体上に残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、より小型化、より軽量化そしてより高速化、より高信頼性が厳しく追及されてきている。また、単なる一般に言うオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機ということだけでなく、コンピューターの出力としてのデジタルプリンターあるいはグラフィックデザインの如き高細密画像のコピー用に使われはじめた。

【0004】 パーソナル・ユーザーを対象としたコンピューター機器の普及に伴い、映像による情報伝達機構とし

て、フルカラーによる映像コミュニケーションが幅広く浸透しつつある。

【0005】この様な状況下で、出力機器の一つであるプリンターや複写機においても低級機市場を中心にフルカラー化が急速に進んでおり、一般ユーザーにおいてもカラー画像がより身近なものとなりつつある。

【0006】そのため、フルカラー画質としてより高精細、高画質が求められており、その結果トナーに要求される性能もより高度になってきた。

【0007】ところで、デジタルフルカラープリンター及び高細密画像のフルカラーコピーにおいてトナーに要求される性能のうち最も重要なものに、定着性能がある。

【0008】定着工程に関しては、種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0009】加熱ローラーによる圧着加熱方式は、トナーに対し離型性を有する材料（シリコンゴムやフッ素樹脂）で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は、熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着、転移し、次の被定着シートを汚すことがある（オフセット現象）。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることは、熱ローラー定着方式の必須条件の一つとされている。

【0010】フルカラーの場合では、色材の3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のトナー又はそれに黒色トナーを加えた4色のトナーを用いて色再現を行なうものであり、多色面像を紙上に定着し、並びにオーバーヘッドプロジェクターシート（OHT）に定着し、色再現・透過性を満足しなくてはならない。

【0011】このためトナー層を十分に熔融し、画像表面を平滑にすることが要求され、オフセットを防止する目的で、定着ロールに例えばシリコンオイルの如きオイルを供給しローラ上に均一に被覆する方法が現在の主流となっている。

【0012】しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になるという問題点を有しており、小型で安価なシステムを設計する上での阻害因子となっている。さらに、プレゼンテーション用としての必要性が増しているオーバーヘッドプロジェクターを利用するトランスペアレncyフィルム（OHPフィルム）においては、紙

と異なりオイル吸収能力が低いいため、定着後のOHPフィルム表面のべたつきが問題となっている。このような背景からオイルレス又はオイルの塗布量の少ない定着が可能なフルカラートナーが強く求められている。

【0013】さらに、フルカラー画像のグロスに対する市場の要求も変化してきており、従来は高グロスの画像のみが好まれていたのに対し、最近では、自然なしっとりとした質感の中～低グロスの画像の方が適する場合もあるようになってきている。また、グロスの温度安定性に対しても要求が高まっている。例えば装置を小型化するほど定着器の熱容量は小さくなり、その場合定着させるトナー画像を定着器に通した際に加熱ローラーの温度が低下してしまうため、定着画像の先端と後端部での定着時にかかる熱量に差が生じ、グロスに差が生じてしまう現象が起こりやすい。また小サイズ紙連続プリント直後にそれよりも大きいサイズのプリントをした場合、小サイズ紙の通紙部と非通紙部で温度差が生じ、同様の現象が起こりやすく問題となる。特に全面ベタのフルカラー画像の場合非常に違和感がある。

【0014】上記した問題に対して、特開平6-59502号公報には、離型剤を含有し、150℃での貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ がそれぞれ $10^4 \text{ dyn/cm}^2$ 以上で、かつ見掛け粘度が $0.1 \sim 5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{sec}$ であるトナーが開示されているが、トナーの粘弾性を150℃の1点でのみとらえているため、グロス温度安定性及びトナーの低温定着性を議論するには不十分である。実際に上記を満たしたトナーでテストしたところ低温定着性、良好なグロスの画像が得られる定着可能温度領域とも不十分なものであった。

【0015】特開平5-142963号公報には、180℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ を規定したトナーが開示されているが、これも同様にトナーの粘弾性を180℃の1点でのみとらえているため、グロス温度安定性及びトナーの低温定着性を議論するには不十分である。

【0016】特開平8-54750号公報には、トナーの体積平均粒径と170℃における貯蔵弾性率 $G'$ の関係を式で規定したトナーが開示されているが、これも同様にトナーの粘弾性170℃の1点でのみとらえているため、グロス温度安定性及びトナーの低温定着性を議論するには不十分である。

【0017】特開平8-334930号公報には、130℃において角周波数を振って測定した貯蔵弾性率 $G'$ 及び $\tan \delta$ を規定した特定のアルコール成分を含むポリエステル樹脂を含むトナーが開示されているが、樹脂の粘弾性が規定されていても、トナーの粘弾性はトナー化する際の処方や製法により大きく変化するため、グロス温度安定性及びトナーの低温定着性を議論するには不十分であり、実際に上記樹脂を使用したトナーでも低温定着性、グロス温度安定性とも不十分な性能のものが存

在する。

【0018】特開平10-133422号公報には、分子量を規定したビニル系樹脂からなるトナーの160℃及び180℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ を規定したトナーが開示されているが、低温定着性、良好なグロスの画像が得られる定着可能温度領域ともいまだ十分なレベルではない。

【0019】特開平9-34163号公報は、結着樹脂100重量部に対して低軟化点物質を5〜40重量部含有するトナーの60℃及び80℃における貯蔵弾性率 $G'$ の比( $G'_{60}/G'_{80}$ )と、155℃及び190℃における貯蔵弾性率 $G'$ の比( $G'_{155}/G'_{190}$ )とを規定したトナーを開示している。しかしながら、トナー中に含有される低軟化点物質は、トナーの定着時に高温オフセットの発生を抑制するように機能する成分であり、このような成分としては、一般にワックスが用いられるが、ワックスは、結晶性を有している物質であるので、オーバーヘッドプロジェクターシート(OHT)の投影画像での色再現性及び透過性に対して影響を与える。従って、これらの低軟化点物質の含有量を少なくした上で、同等の耐オフセット性及び低温定着性を有し、且つ適度なグロス値を安定して得られるトナーが望まれる。

【0020】特開平6-175395号公報には、スチレン-アクリル系樹脂からなるトナーの90℃、150℃における貯蔵弾性率 $G'$ を規定したカラートナーが開示されているが、これは定着時のトナー画像の平滑性を上げるものであり、画像のグロスは高く、さらに定着器へのオイル塗布が必須となっている。

【0021】上記問題点を解決する方法として、架橋した結着樹脂を用いて溶融時での流動化を抑える方法がある。しかし、該結着樹脂の架橋度が増大するにつれ、トナーの迅速な溶融性が低下し、加熱ローラの温度が高温でなければ定着しにくくなってしまいう問題もある。定着において、低温定着が可能で、且つ幅広い温度域で一定のグロス幅の画像が得られるトナーが要望されている。

【0022】トナー自身に良好な定着性と耐オフセット性を持たせる方法として、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭56-87051号公報、特開昭63-188158号公報、特開昭63-113558号公報及び特開平8-030036号公報等に、トナー中にワックス類を含有させる技術が開示されている。

【0023】ワックス類は、トナーの耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられており、オイルレス定着を実現した電子写真装置として複写機、プリンター等が数多く市販されている。

【0024】しかしながら、ピクトリアルなフルカラー

画像を求められる高画質フルカラー電子写真装置としては、画像に適度な光沢を持たせ、オーバーヘッドプロジェクターシート(OHT)上での色再現・透過性を満足させる点で不十分である。

【0025】これらワックス類は、耐ブロッキング性を悪化させたり、複写機の如き画像形成装置の昇温によって熱にさらされると現像性が悪化したり、長期放置時にワックスがブルーミングして現像性が悪化したりする。

【0026】更に、これらのワックス類はトナー中に均一に分散されにくく、遊離あるいは偏在したワックスが現像性、耐久性等に悪影響を与えやすく、影響を与えない添加量では十分な離型性が得られず、オイル等の離型剤の使用が不可欠となる。

【0027】トナーバインダーとしても良好な定着性と耐オフセット性を持たせる方法として、特開昭47-12334号公報、特開昭57-37353号公報及び特開昭57-208559号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、ジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体とを含む単量体成分とより得られる非線状共重合体よりなるポリエステルをバインダーとして含有するトナーが提案されている。この技術は、エーテル化ビスフェノール単量体とジカルボン酸単量体とよりなるポリエステルを、3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む多量の単量体成分により架橋することによって得られるポリエステルをバインダーとして含有させることにより、トナーにオフセット防止性能を有せしめたものである。しかしながら、これらのトナーにおいては、その軟化点が若干高く、従って良好な低温定着が困難であるし、さらに、フルカラー複写に用いた場合は耐高温オフセット性に対しては、実用化しうるレベルではあるが、上述のごとく定着性、シャープメルト性に難があるため、該ポリエステルを用いたフルカラートナーの重ね合わせによる混色性や色再現性は充分ではない。

【0028】特開昭57-109825号公報、特開昭62-78568号公報、特開昭62-78569号公報、特公昭63-57785号公報及び特開昭59-29256号公報においては、エーテル化ビスフェノール単量体と、長鎖脂肪族炭化水素を導入したジカルボン酸単量体やその他のジカルボン酸単量体と、3価以上の多価アルコール単量体及び/又は3価以上の多価カルボン酸単量体を含む単量体成分とより得られる非線状共重合体であって、その側鎖に炭素数3〜22の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリエステルをバインダーとして含有するトナーが開示されているが、これらのポリエステル樹脂は高速複写用トナーを目的としたことが主であり、樹脂の粘弾性特性としては、前述した粘性重視ポリエステルとはまったく逆に、弾性を強化し、ローラーへの高温オフセットを著しく低下せしめた

ものである。そして、定着時、熱ローラーの加圧及び加熱をできる限り高め、トナーを半溶融の状態にて転写紙の繊維の間へ押し込み、加圧・加熱定着を行い、該目的を達成しようとするものである。

【0029】それゆえ、カラー複写に必要なトナー層が溶融し連続被膜を形成し、平滑面を得るということはほとんどできず、定着したトナーは、転写紙上で粒子状態で存在し、得られるカラー画像はくすんだものとなり彩度にとぼしく、OHP画像はトナー粒子表面で光が散乱、拡散してしまい、ほとんど光を透過せず、実用的に使用不能となってしまう。

【0030】特公昭55-6895号公報や特開昭56-98202号公報に記載の如く、結着樹脂の分子量分布の幅を広くすることによりオフセット現象を抑制する方法もあるが、一般に樹脂の重合度が高くなり使用定着温度も高く設定する必要がある。

【0031】更に、特公昭57-493号公報、特開昭50-44836号公報及び特開昭57-37353号公報に記載の如く、樹脂を非線状化、又は架橋化することによってオフセット現象を抑制する方法；特開昭61-213858号公報、特開平1-295269号公報、特開平1-30061号公報、特開平1-302267号公報及び特開平3-96964号公報の如く、ポリエステル樹脂を金属イオン架橋化してオフセット現象を改善する方法が提案されている。

【0032】トナーの耐オフセット性を向上させる方法として、架橋ポリマーと呼ばれる多官能性モノマーや多官能開始剤を用いた共有結合性架橋樹脂ないし分岐性樹脂を用いたトナー（特開平3-203746号公報、特開平4-24648号公報に記載）や金属酸化物とポリマーとを強固に結合させたイオン結合性架橋ポリマーを用いたトナー（特開昭61-213858号公報、特開平6-175395号公報に記載）が提案されている。いずれも耐オフセット性は向上するものの結着樹脂本来の定着性が低下し、またポリマー分子のからみ合いが強いため、テトラヒドロフラン不溶分に代表される架橋による樹脂成分が着色剤や荷電制御剤の結着樹脂への分散性を困難なものとしフルカラートナーとしては不向きである。更に、トナー製造時におけるトナー混練物の粉碎性も低下させてしまう。

【0033】更に、特開昭63-225244号公報～63-225246号公報では、低温定着性、耐高温オフセット性、耐ブロッキング性を向上させる目的で2種の非線状ポリエステルを含有してなるトナーが開示されている。特開昭60-214368号公報、特開平2-082267号公報、特開平2-158747号公報、特開平4-338973号公報、特開平7-261459号公報及び特開平8-101530号公報には、物性の異なる2種のポリエステルをブレンドし、トナーの定着性と耐オフセット性を向上させる手法が提案されてい

るが、フルカラー定着としては不十分なもの、シリコンオイルの如き離型剤の定着ローラ塗布量は減るものの必須なものであり、未だ完全なオイルレスフルカラートナーは得られていない。

【0034】更に、特開平3-188468号公報に、トナー粒子中におけるバインダーとしてのポリエステル樹脂が、以下の(A)～(C)件；(A)ポリエステル樹脂の酸価を $A_v$ 、水酸基価を $OH_v$ としたとき、 $A_v$ が20～35 (mg KOH/g)、 $A_v/OH_v=1.0\sim1.5$ の範囲にあること、(B)テトラヒドロフラン不溶分が10%以下であること、(C)テトラヒドロフラン可溶分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、重量平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ との比率が $M_w/M_n\geq 1.0$ であり、数平均分子量3,000～8,000の領域にピーク（低分子側ピーク）を少なくとも1つ有し、数平均分子量100,000～600,000の領域にピークまたは肩（高分子側ピーク）を1つ有し、かつ、高分子側ピーク領域が5～15%存在すること、を満足しているトナーが提案されている。しかしながら、特開平3-188468号公報のポリエステルは、酸価が20 (mg KOH/g)以上と高く、架橋成分の割合が高くなる（実施例においてもTHF不溶分が2%以上存在する）、またソフトセグメント成分を含有するものの多価カルボン酸量が多くフルカラー定着性（グロスコントロール、耐オフセットの両立）を満足しない。

【0035】特開平7-234537号公報に、炭素数5～30のソフトセグメントを有するポリエステル樹脂を主成分とし、熱特性を規定したワックスを含有するトナー、及びこれを満たす非線状ポリエステル樹脂と線状ポリエステル樹脂の混合物を用いたトナーが提案されている。しかしながら、特開平7-234537号公報のポリエステルは、ソフトセグメント成分を含有するもののソフトセグメント成分に対する3価以上の多価モノマー成分が多いため、やはりフルカラー定着性（グロスコントロール、耐オフセットの両立）を満足しない。

【0036】このように、適度な光沢を持たせたピクトリアルなフルカラー画像の色再現性及びオーバーヘッドプロジェクターシート(OHT)上での色再現・透過性を満足しつつ、良好な低温定着性能、耐オフセット性に優れたオイルレス定着に使用可能なカラートナーとしては、後述の画像特性と併せて未だ改良すべき課題を残している。

【0037】そのため、低温定着性及び耐高温オフセット性の良いトナー、更には幅広い温度域において一定の幅の適度なグロスの画像を得ることができるトナーが強く望まれている。

【0038】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来の問題点を解決したトナー、このトナーを用いた二成分系

現像剤、加熱定着方法、画像形成方法及び装置ユニットを提供することを目的とする。

【0039】即ち、本発明の目的は、実質的にオイルの使用無しに定着を行うことのできる耐オフセット性に優れ、低温定着が可能なフルカラートナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0040】さらに本発明の目的は、適度なグロスの画像が幅広い温度域で安定して得られ、装置の小型化による定着器の熱容量の減少や、高速での連続プリントによる定着ロールの温度変化に対しても画像にグロス差が生じることなく、幅広い温度域で適度なグロスの画像が得られるトナー及び画像形成方法を提供することにある。

【0041】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60～135℃にあり、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90～115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95～120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105～135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6～2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170} / \tan \delta_{150}$ )が1.05～1.6の範囲であり、該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とするトナーに関する。

【0042】本発明は、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤において、該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60～135℃にあり、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90～115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95～120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105～135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6～2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170} / \tan \delta_{150}$ )が1.05～1.6の範囲であり、該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする加熱定着方法に関する。

0℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170} / \tan \delta_{150}$ )が1.05～1.6の範囲であり、該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする二成分系現像剤に関する。

【0043】本発明は、記録材上に形成されているトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する加熱定着方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であり、該トナー画像を形成するためのトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60～135℃にあり、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90～115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95～120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105～135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6～2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170} / \tan \delta_{150}$ )が1.05～1.6の範囲であり、該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000～30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする加熱定着方法に関する。

【0044】本発明は、潜像保持体を帯電する帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；該静電潜像をトナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；現像されたトナー画像を中間転写体を介して、又は、介さずに記録材上に転写する転写工程；及び記録材上に転写されているトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該トナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、該記録材への該トナー画像の定着時に、該定着部材から該記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であり、該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、該トナーの示差

走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60~135℃にあり、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90~115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95~120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105~135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6~2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.05~1.6の範囲であり、該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000~30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする画像形成方法に関する。

【0045】本発明は、画像形成装置本体に脱離可能に装着される装置ユニットにおいて、該装置ユニットは、静電潜像を現像するためのトナー、該トナーを保有するためのトナー容器、該トナー容器に保有されているトナーを担持し、且つ現像領域に搬送するためのトナー担持体、及び、該トナー担持体に担持されるトナーの層厚を規制するためのトナー層厚規制部材を少なくとも有しており、該トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスを含有するトナーであり、該トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60~135℃にあり、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90~115℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95~120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105~135℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6~2.0の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.05~1.6の範囲であり、該トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、メインピークが分子量2000~30,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きいことを特徴とする装置ユニットに関する。

【0046】上記トナーに関し、該トナーのTHF不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として0~15.0重量%、さらには1~10.0重量%、さ

らには2~7.0重量%であることが好ましい。

【0047】上記トナーに関し、該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が105~2,000であることが好ましい。

【0048】上記トナーに関し、該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が110~1,500であることが好ましい。

【0049】上記トナーに関し、該トナーのTHF可溶分は、GPCによる分子量分布において、分子量1万以下の成分の含有量(M1)が35~55%であり、分子量1万超5万以下の成分の含有量(M2)が30~45%であり、分子量5万超50万以下の成分の含有量(M3)が8~20%であり、分子量50万超の成分の含有量(M4)が2~12%であり、各含有量M1、M2、M3及びM4は、下記関係

$$75\% \leq M1 + M2 \leq 90\%$$

$$M1 > M2 > M3 > M4$$

を満足することが好ましい。

【0050】上記トナーに関し、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.15~1.4の範囲であることが好ましい。

【0051】上記トナーに関し、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が110~130℃であることが好ましい。

【0052】上記トナーに関し、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が95~110℃であることが好ましい。

【0053】上記トナーに関し、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.7~1.5の範囲であることが好ましい。

【0054】上記トナーに関し、該トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )の値との差の絶対値が0.4未満であることが好ましい。

【0055】上記トナーに関し、該トナーは、示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60~125℃、さらには60~120℃にあることが好まし



い。

【0056】上記トナーに関し、該ワックスの粘度が、該トナーの周波数 $6.28\text{ rad/sec}$ で測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示す温度において、 $5$ 乃至 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。

【0057】上記トナーに関し、該ワックスは、GPCによる分子量分布において、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が $1.0 \sim 2.0$ であることが好ましい。

【0058】上記トナーに関し、該ワックスは、GPCによる分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が $200 \sim 2000$ であり、重量平均分子量( $M_w$ )が $200 \sim 2500$ であることが好ましい。

【0059】上記トナーに関し、該ワックスは、炭化水素系ワックスを有することが好ましい。

【0060】上記トナーに関し、該ワックスは、ポリエチレンワックスを有することが好ましい。

【0061】上記トナーに関し、該ワックスは $0.3 \sim 5.0$ 重量%、さらには $0.5 \sim 5.0$ 重量%含有されていることが好ましい。

【0062】上記トナーに関し、該トナーは、有機金属化合物を含有することが好ましい。

【0063】上記トナーに関し、該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3個以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3個以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A \text{ mol\%}$ と、炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B \text{ mol\%}$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることが好ましい。

【0064】上記トナーに関し、該トナーは、有機金属化合物を含有しており、該結着樹脂は、非線状ポリエステル樹脂を有しており、該非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3個以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、該組成物中の該3個以上の多価カルボン酸成分の

含有量 $A \text{ mol\%}$ と、炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量 $B \text{ mol\%}$ とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足しており、該組成物中の該3個以上の多価カルボン酸成分の含有量 $A \text{ mol\%}$ と、該トナー中の有機金属化合物の含有量 $C \text{ 重量\%}$ とが下記関係

$$0.2 \leq C \leq 10$$

$$2 \leq A \times C \leq 50$$

を満足していることが好ましい。

【0065】上記トナーに関し、該炭素数 $5 \sim 30$ の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入されていることが好ましい。

【0066】上記トナーに関し、該有機金属化合物は、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩からなるグループから選択される金属化合物であることが好ましい。

【0067】上記トナーに関し、該有機金属化合物は、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸からなるグループから選択される芳香族化合物とが配位又は／及び結合している有機金属化合物であることが好ましい。

【0068】上記トナーに関し、該結着樹脂は、酸価が $2 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。

【0069】上記トナーに関し、該トナーは、着色剤として染料又は顔料を含有するカラートナーであることが好ましい。

【0070】上記トナーに関し、該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエローナー及びブラックナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのシアン着色剤を含有するシアントナーであることが好ましい。

【0071】上記トナーに関し、該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエローナー及びブラックナーを組み合わせてフルカラー画像を形成するためのマゼンタ着色剤を含有するマゼンタナーであることが好ましい。

【0072】上記トナーに関し、該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタナー、イエローナー及びブラックナーを組み合わせてフルカラー画像を形成する

ためのイエロー着色剤を含有するイエロートナーであることが好ましい。

【0073】上記トナーに関し、該トナーは、少なくともシアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせるフルカラー画像を形成するためのブラック着色剤を含有するブラックトナーであることが好ましい。

【0074】上記二成分系現像剤に関し、該キャリアは、磁性キャリア粒子を有することが好ましい。

【0075】上記二成分系現像剤に関し、該キャリアは、磁性キャリアコアの表面が樹脂被覆層によって被覆されている樹脂被覆キャリアであることが好ましい。

【0076】上記二成分系現像剤に関し、該トナー画像は、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーを組み合わせる形成されている多色カラー画像であり、該多色カラー画像を該記録材に定着してフルカラー画像を形成する加熱定着方法であり、該シアントナー、該マゼンタトナー、該イエロートナー及び該ブラックトナーからなるグループから選択される少なくとも1種のカラートナーは、該カラートナーであることが好ましい。

【0077】上記画像形成方法に関し、潜像保持体を帯電する第1の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第1の潜像形成工程；該静電潜像を第1のトナーにより現像して第1のトナー画像を形成する第1の現像工程；現像された第1のトナー画像を中間転写体上に転写する第1の転写工程；潜像保持体を帯電する第2の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第2の潜像形成工程；該静電潜像を第2のトナーにより現像して第2のトナー画像を形成する第2の現像工程；現像された第2のトナー画像を第1のトナー画像が転写されている中間転写体上に転写する第2の転写工程；潜像保持体を帯電する第3の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第3の潜像形成工程；該静電潜像を第3のトナーにより現像して第3のトナー画像を形成する第3の現像工程；現像された第3のトナー画像を第1のトナー画像及び第2のトナー画像が転写されている中間転写体上に転写する第3の転写工程；潜像保持体を帯電する第4の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第4の潜像形成工程；該静電潜像を第4のトナーにより現像して第4のトナー画像を形成する第4の現像工程；現像された第4のトナー画像を第1のトナー画像、第2のトナー画像及び第3のトナー画像が転写されている中間転写体上に転写する第4の転写工程；該中間転写体上に転写された第1のトナー画像、第2のトナー画像、第3のトナー画像及び第4のトナー画像を有する多色トナー画像を記録材上に一括して2次転写する一括転写工程；及び記録材上に一括して2次転写された該多色トナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該多色トナー画像に熱及び圧力を付与すること

により、該多色トナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、該第1のトナーは、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択されるカラートナーであり、該第2のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、該第3のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー及び第2のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、該第4のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー、第2のトナーとして選択されたカラートナー及び第3のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのカラートナーであることが好ましい。

【0078】上記画像形成方法に関し、潜像保持体を帯電する第1の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第1の潜像形成工程；該静電潜像を第1のトナーにより現像して第1のトナー画像を形成する第1の現像工程；現像された第1のトナー画像を記録材上に転写する第1の転写工程；潜像保持体を帯電する第2の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第2の潜像形成工程；該静電潜像を第2のトナーにより現像して第2のトナー画像を形成する第2の現像工程；現像された第2のトナー画像を第1のトナー画像が転写されている記録材上に転写する第2の転写工程；潜像保持体を帯電する第3の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第3の潜像形成工程；該静電潜像を第3のトナーにより現像して第3のトナー画像を形成する第3の現像工程；現像された第3のトナー画像を第1のトナー画像及び第2のトナー画像が転写されている記録材上に転写する第3の転写工程；潜像保持体を帯電する第4の帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する第4の潜像形成工程；該静電潜像を第4のトナーにより現像して第4のトナー画像を形成する第4の現像工程；現像された第4のトナー画像を第1のトナー画像、第2のトナー画像及び第3のトナー画像が転写されている記録材上に転写する第4の転写工程；記録材上に順次転写された第1のトナー画像、第2のトナー画像、第3のトナー画像及び第4のトナー画像を有する多色トナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つ該多色トナー画像に熱及び圧力を付与することにより、該多色トナー画像を該記録材に定着する定着工程；を有する画像形成方法において、該第1のトナーは、シアントナー、マゼンタトナー、イエロートナー及びブラックトナーからなるグループから選択されるカラートナーであり、該第2のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択されるカラートナーであり、該第3のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー及び第2のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのグループから選択され

るカラートナーであり、該第4のトナーは、第1のトナーとして選択されたカラートナー、第2のトナーとして選択されたカラートナー及び第3のトナーとして選択されたカラートナーを除く残りのカラートナーであることが好ましい。

【0079】上記装置ユニットに関し、該装置ユニットは、潜像保持体をさらに有していることが好ましい。

【0080】上記装置ユニットに関し、該装置ユニットは、該潜像保持体の表面をクリーニングするためのクリーニング部材をさらに有していることが好ましい。

【0081】上記装置ユニットに関し、該装置ユニットは、該潜像保持体を帯電するための帯電部材をさらに有していることが好ましい。

【0082】上記装置ユニットに関し、該装置ユニットは、該潜像保持体の表面をクリーニングするためのクリーニング部材及び該潜像保持体を帯電するための帯電部材をさらに有していることが好ましい。

【0083】

【発明の実施の形態】本発明者らは、前記の問題点を解決するために、トナーの粘弾性特性及び分子量分布を中心に諸特性について鋭意検討した結果、特に耐高温オフセット性の改良に有効な特定のワックスのトナー中における含有量を少なくして、オーバーヘッドプロジェクタートランスベアレンシーシート（OHT）の投影画像の色再現性及び光透過性を低下させずに、定着画像の耐高温オフセット性を向上させても、トナーの定着ローラー通過時の実際にトナーが定着するときに相当するトナーの粘弾性特性を特定の範囲にすることにより、定着開始温度を下げ、且つ定着可能温度領域を広げ、また、定着温度の変化に対し安定したグロスの制御を可能にし、且つ、トナーのTHF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による分子量分布において、特定の分子量領域にメインピークが存在する分子量分布の幅を大きく広げることにより、好ましくはさらに、トナー中のトナーの全樹脂成分の重量を基準としたテトラヒドロフラン（THF）不溶分の含有量を特定の範囲にすることにより、定着画像のグロスコントロールを容易にし、且つ、トナー中に特定のワックスの含有量を少量にすることによる効果と相俟って、耐高温オフセット性をより改良することができ、その結果、低温かつ幅広い温度域でのオイルレス定着（定着ローラー分離性、耐オフセット性）を達成し、適度なグロスの画像が幅広い温度域で得られ、さらに得られるOHTの投影画像の色再現性及び光透過性に優れることを見出した。

【0084】すなわち、本発明においては、トナーの周波数6.28rad/secで測定される粘弾性特性において、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90～115℃、好ましくは95～110℃、損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95～120℃、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105～

135℃、好ましくは110～130℃であり、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比（ $G''/G' = \tan \delta$ ）が0.6～2.0の範囲、好ましくは0.7～1.5の範囲であり、かつ、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Paの範囲、好ましくは $2 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$ Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比（ $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ ）が1.05～1.6の範囲、好ましくは1.15～1.4の範囲であることが良い。

【0085】本発明のトナーにおいては、損失弾性率 $G''$ がそれぞれ $3 \times 10^4$ Pa、 $2 \times 10^4$ Pa及び $1 \times 10^4$ Paを示す温度を規定している。損失弾性率 $G''$ は、高分子における粘性すなわち、応力に対する不可逆な性質を表す指標であり、定着の場面においては定着ローラー通過時の圧力に対しての変形のしやすさを表すものである。本発明で規定している損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paより高い領域は、圧力により若干変形はするが、まだ記録材への接着を開始しない領域である。一方の損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを下回る領域は、定着ローラー通過時、圧力に対してのトナーの変形が大きすぎて流動が起こるため、高温オフセットを生じる領域になる。従って本発明で規定した損失弾性率 $G''$ の値は、定着ローラー通過時の実際にトナーが定着するときのトナーの粘弾性特性と同じ状態を規定したものであり、それぞれの値における温度は、定着開始温度、定着可能温度領域に深く関係する。

【0086】損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度を90～115℃、好ましくは95～110℃とすることにより、保存安定性を損なうことなく、十分な低温定着性を発揮できる。損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$ Paを示す温度が90℃未満の場合には、トナーの保存安定性が損なわれることがあり、115℃を超える場合には、低温での定着性が不十分となる。

【0087】損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度を95～120℃とすることにより、トナーの軟化速度を適度に保ち、グロスの安定化、定着領域の拡大の基本となる。この損失弾性率 $G''$ が $2 \times 10^4$ Paを示す温度が95℃未満の場合には、高温オフセットや定着ローラーへの記録材の巻き付きが生じやすく、120℃を超える場合には、低温での定着性が不十分となる。

【0088】損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度を105～135℃、好ましくは110～130℃とすることにより、適度なグロスを幅広い温度範囲で得られ、さらに定着可能領域を広くすることができる。損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度が105℃未満である場合には、定着領域が狭くグロスが高くなり易いため、適度なグロスを幅広い温度範囲で得ることは困難であり、135℃を超える場合には、トナーが軟化しに

くくなるため低温定着性が不十分となり、低い温度で高いグロスを得られない。

【0089】一方の貯蔵弾性率 $G'$ は、高分子における弾性すなわち、応力に対する可逆な性質を表す指標であり、定着の場面においては定着ローラー通過時の圧力によるトナーの変形後の復元力を表すものである。これは、定着画像表面の平滑性に大きく影響し、画像のグロスに深く関係する。

【0090】また復元力が高いということは、分子内部の分子自体の伸び縮みによる影響が強いことを示し、軟化したトナーの流動を防止するため高温オフセットにも深く関係する。

【0091】本発明で規定した損失弾性率と貯蔵弾性率の比( $G''/G' = \tan \delta$ )は、その両者のバランスを表す指標であり、トナーの定着領域である損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示す温度領域の損失弾性率と貯蔵弾性率の比( $G''/G' = \tan \delta$ )を規定した意味は上記のような関係に基づくものである。

【0092】損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6~2.0の範囲、好ましくは0.7~1.5の範囲にあると、損失弾性率と貯蔵弾性率のバランスが、本発明の大きな目的の一つであるグロスの温度安定性に対して非常に優れており、グロス10から25程度の自然な光沢を有する画像を、低い温度から高い温度までの幅広い温度域で得ることが出来る。また、グロス10程度であれば、トナー画像表面は十分に平滑であるため、低い温度から良好なOHT透過性が得られ、これにより、通常OHTモードでは定着速度を遅くするか、定着温度を上げるかして対応するが、定着速度や定着温度を大きく変えることなく十分なOHT透過性を得ることが可能である。

【0093】トナーの損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示す温度領域における $\tan \delta$ が0.6未満の場合には、トナーの定着時の粘弾性特性において粘性に対して弾性が強すぎるため、定着ローラーの圧で一度平滑にされた画像表面が、圧力から開放された時にトナーの復元力により荒れるためグロスが低下し過ぎ、OHT透過性も悪化してしまう。反対に2.0を超える場合には、トナーの定着時の粘弾性特性において粘性に対して弾性が弱過ぎるため、定着ローラーの圧力から開放された時に復元力がほとんど現れず、画像表面は平滑でグロスは高くなり過ぎる。

【0094】さらに本発明においては、170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$  Paの範囲、好ましくは $2 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$  Paの範囲にあり、170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.05~1.6の範囲にあり、好ましくは1.15~1.4の範囲であることが良い。

【0095】この領域の貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ の値、及び、温度による $\tan \delta$ の変化のしかたを制御することで、グロスの必要以上の上昇を抑え、温度変化に対し安定なグロスの制御が可能となる。また、軟化したトナーの流動性を制御して、高温オフセットの発生を抑えることが可能となる。

【0096】170℃における貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ のいずれかが、 $1 \times 10^2$  Pa未満の場合には、トナーは過剰に流動し、高温オフセットが発生しやすくなり、 $1 \times 10^4$  Paを超える場合には、低温での定着性が不十分となる。

【0097】170℃における $\tan \delta_{170}$ と150℃における $\tan \delta_{150}$ の比( $\tan \delta_{170}/\tan \delta_{150}$ )が1.05未満の場合には、定着温度を上げてもグロスが上昇しないため良好なグロスの画像が得られず、1.6を超える場合には、高温領域でグロスが必要以上に高くなり、グロス安定性に問題が生じる。

【0098】本発明においては、損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$  Paを示すときの $\tan \delta$ の値と、 $G''$ が $1 \times 10^4$  Paを示すときの $\tan \delta$ の値との差の絶対値が0.4未満であることが、定着領域の拡大に対して効果があり好ましい。

【0099】この値が0.4以上の場合には、非オフセット領域が狭くなる傾向がある。例えば低温で軟化する樹脂成分の中に、低温では軟化しないゲル領域の高分子量のものがドメインとして混在するときなどでは、トナーの損失弾性率 $G''$ が $3 \times 10^4$  Paのときの値と、 $G''$ が $1 \times 10^4$  Paのときの値との差の絶対値は0.4以上となり、非オフセット領域が著しく狭くなる。

【0100】さらに、本発明においては、トナーの示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60~135℃にあり、好ましくは60~125℃、より好ましくは60~120℃にあることが良く、同領域に最大吸熱ピークを有する低融点のワックスを、トナー中に0.3~5.0重量%、好ましくは0.5~5.0重量%、さらに好ましくは0.5~4.5重量%含有することで、このトナー中に含有されている特定のワックスが、耐高温オフセット性を改良すると共に、定着ローラーからの定着画像の分離性に対して顕著に機能して、定着画像の分離性の温度ラチチュードの拡大に対して大きく寄与する。

【0101】トナーの最大吸熱ピークが60℃未満の場合には、トナーの保存安定性に問題が生じ、135℃を超える場合には、低温での定着ローラーからの記録材の分離性が低下して、定着ローラーへの記録材の巻き付きが発生し、定着可能温度領域が狭くなる。

【0102】本発明に使用されるワックスは、トナーの周波数6.28 rad/secで測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$  Paを示す温度において、粘度が5~200 mPa・sを示すワックスであると、定着時の記

録材の分離性に対してさらに効果が高く、より好ましくは5~100mPa・s、さらには5~50mPa・sであるとさらにその効果が高い。

【0103】トナーの周波数6.28rad/secで測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4$ Paを示す温度において、ワックスの粘度が5mPa・s未満の場合には、トナーが接触する部材の汚染を生じることがあり、ワックスの粘度が200mPa・sを超える場合には、特に低温での定着ローラーへの記録材の巻き付き性に問題が生じる。

【0104】トナーにおけるワックスの含有量がトナー中に0.3重量%未満の場合には、定着ローラーからの定着画像の分離性及び定着画像の耐高温オフセット性が不十分になり易く、5.0重量%を超える場合には、OHTの投影画像の色再現性及び光透過性が低下し易く、さらに、トナー粒子中でワックスが均一分散している状態で存在している形態のトナーの場合には、トナー粒子表面に多量のワックスが存在するため、トナーの流動性や耐ブロッキング性の低下が生じ易くなる。

【0105】さらに、本発明のトナーは、THF可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による分子量分布において、特定の分子量領域にメインピークが存在する分子量分布の幅を大きく広げることにより、さらに好ましくはトナー中のテトラヒドロフラン(THF)不溶分の含有量を少量含むことで、定着画像の自在なグロスコントロールが可能となり、好みの光沢の画像となるように容易に設計できる。

【0106】本発明においては、トナーのテトラヒドロフラン(THF)不溶分の含有量が、トナーの全樹脂成分の重量を基準として0乃至15.0重量%、好ましくは1乃至10.0重量%、さらには2乃至7.0重量%であることが良い。THF不溶分の含有量が15重量%より多い場合には、定着温度を上げてもグロスが上昇せず、良好なグロスの画像が得られにくくなる。

【0107】さらに本発明においては、トナーのTHF可溶分のGPCによる分子量分布において、メインピークが分子量2,000乃至30,000の領域、好ましくは分子量5,000乃至20,000の領域にあり、重量平均分子量と数平均分子量との比( $M_w/M_n$ )が100より大きい、好ましくは100乃至2,000、さらに好ましくは105乃至2,000、さらには110乃至1,500であることが良い。

【0108】メインピークが上記範囲の上限又は下限のいずれを外れる場合にも、定着画像の自在なグロスコントロールが困難となる。

【0109】 $M_w/M_n$ が100未満の場合には、定着画像の自在なグロスコントロールが困難となると共に、耐高温オフセット性が低下してしまう。

【0110】さらに本発明においては、トナーのTHF可溶分は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

(GPC)による分子量分布において、分子量1万以下の成分の含有量( $M_1$ )が35乃至55%(好ましくは35乃至50%)であり、分子量1万超5万以下の成分の含有量( $M_2$ )が30乃至45%(好ましくは30乃至40%)であり、分子量5万超50万以下の成分の含有量( $M_3$ )が8乃至20%(好ましくは8乃至15%)であり、分子量50万超の成分の含有量( $M_4$ )が2乃至12%(好ましくは2乃至10%)であり、各含有量 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ 及び $M_4$ が、下記関係  
 $75\% \leq M_1 + M_2 \leq 90\%$  (好ましくは $75\% \leq M_1 + M_2 \leq 85\%$ )

$M_1 > M_2 > M_3 > M_4$

を満足するとグロスのコントロールの点でさらに好ましい。

【0111】分子量1万以下の成分の含有量( $M_1$ )が35%未満の場合には、グロスが高くなり難く、低温定着性が悪化し、55%を超える場合には、オフセットが生じ易く、分子量1万超5万以下の成分の含有量( $M_2$ )が30%未満の場合には、低温定着性が悪化し、45%を超える場合には、オフセットが生じ易く、分子量5万超50万以下の成分の含有量( $M_3$ )が8%未満の場合には、温度に対するグロスの変動が大きく、また高温で定着ローラーへの記録材の巻き付きが生じ易く、20%を超える場合には、グロスが高くなり難く、分子量50万超の成分の含有量( $M_4$ )が2%未満の場合には、温度に対するグロスの変動が大きく、また高温で定着ローラーへの記録材の巻き付きが生じ易く、12%を超える場合には、OHT投影画像の色再現性及び光透過性が低下しやすくなる。

【0112】 $M_1 + M_2$ が75%未満の場合には、低温定着性、グロスコントロール及びOHT光透過性を十分に向上させることが難しく、90%を超える場合には、非オフセット領域が狭くなる。

【0113】(トナーの粘弾性測定)本発明において、トナーの貯蔵弾性率 $G'$ 及び損失弾性率 $G''$ は、以下に示す方法及び条件により測定した。

・使用装置 : レオメトリックス社製レオメーターRDA-II型

・測定治具 : 直径25mmのバラレルプレート

・測定試料 : トナーを直径約25mm、高さ約3mmの円盤状試料に成型して使用

・測定温度条件 : 80~190℃まで毎分2℃で昇温

・測定周波数 : 6.28rad/sec

・測定歪の設定 : 自動測定モード(初期値を0.1%に設定)

・試料伸長補正 : 自動測定モード

【0114】(トナーのTHF不溶分の測定)トナーサンプル0.5~1.0gを秤量し(W1g)、円筒濾紙(例えば東洋濾紙製No.86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF200mlを用いて

1.2時間抽出し、THF溶媒によって抽出された可溶分をエバポレートした後、100℃で一昼夜真空乾燥し、THF可溶な樹脂成分量を秤量する(W2g)。トナー中の顔料及びワックスの如き樹脂成分以外の成分の重量を(W3g)とし、THF不溶分は、下記式から求められる。

$$【0115】\text{THF不溶分(重量\%)} = [(W1 - W3 - W2) / (W1 - W3)] \times 100$$

【0116】(トナーのTHF可溶分の分子量分布測定) 上記THF不溶分の測定でソックスレー抽出を行なったトナーサンプルのTHF可溶分とTHFとを約5~25mg/5mlの濃度比で混合し室温にて数時間放置のあと十分に振り混ぜ、更に一昼夜静置する。その後、サンプル処理フィルタ(ポアサイズ0.4~0.5μm、例えば、マイシヨリディスクH-25-5東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンスジャパン社製等)を透過させたものを測定サンプルとして用いる。

【0117】GPC測定装置においては、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHFを毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が $10^2 \sim 10^7$ 程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。なお、カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば、昭和電工社製のshodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807及び800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H( $H_{XL}$ )、G2000H( $H_{XL}$ )、G3000H( $H_{XL}$ )、G4000H( $H_{XL}$ )、G5000H( $H_{XL}$ )、G6000H

( $H_{XL}$ )、G7000H( $H_{XL}$ )、及びTSK guard columnの組み合わせを挙げることができる。

【0118】GPCの測定において、高分子量側はベースラインからクロマトグラムが立ち上がり開始点から測定を始め低分子量側・分子量約400までを分子量の算出範囲とした。測定装置は、GPC-150C(ウォーターズ社)を用いた。

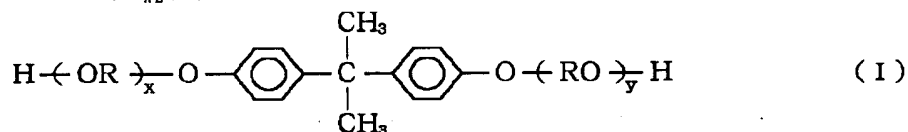
【0119】本発明トナーに使用される結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。

【0120】本発明においては、この中でもポリエステル樹脂及びスチレン系共重合体が好ましく用いられる。

【0121】本発明において、結着樹脂としてのポリエステル樹脂を用いる場合には、定着性に優れ、カラートナーに適している。特に、ポリオール成分としての下記一般式(I)

【0122】

【外1】



(式中、Rはエチレンまたはプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0~10である。)に示されるビスフェノール誘導体と、2価以上のカルボン酸、その酸無水物、又は、その低級アルキルエステルから選択されるポリカルボン酸成分(例えばフマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸など)とを共縮重合したポリエステル樹脂が、

カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

【0123】さらに、このポリエステル樹脂は、ポリオール成分とポリカルボン酸成分との共縮合時に、3価以上のポリカルボン酸及び/又は3価以上のポリアルコールを有する組成物を合成した非線状ポリエステル樹脂であることが好ましい。

【0124】さらに本発明においては、上記の非線状ポ

リエステル樹脂と組み合わせて有機金属化合物を含有していることが、上述した特定の粘弾性特性、特定のTHF不溶分量及び特定のGPCによる分子量分布を有する本発明のトナーを製造できる点で好ましい。

【0125】一般に有機金属化合物は、ポリエステルの末端極性基と結合し、金属架橋することが知られている。ポリマー中でこの架橋度合いをコントロールする手段として本発明者らは、立体障害性のあるソフトセグメントとしての炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又はポリアルコール成分と、金属架橋の反応確率の高い成分である3価以上のポリカルボン酸との組成物中での含有量を規定することが、特にフルカラー画像の定着時に要求される定着画像のグロスコントロール及び耐オフセット性との高度な両立に重要であることを見出した。

【0126】本発明において、非線状ポリエステル樹脂を合成するためのポリカルボン酸成分とポリアルコール成分とを有する組成物は、少なくとも(a)3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b)炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分を有しており、この組成物中の3価以上の多価カルボン酸成分の含有量Amol%と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量Bmol%とが、下記関係

$$0.5 \leq A \leq 10$$

$$5 \leq B \leq 30$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることが好ましく、より好ましくは下記関係

$$1.5 \leq A \leq 6.5$$

$$10 \leq B \leq 25$$

$$2 \leq B/A \leq 10$$

を満足していることが良い。

【0127】組成物中の3価以上のポリカルボン酸成分の含有量が0.5mol%未満の場合には、有機金属化合物との架橋反応が良好に進行せず、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が2.0超となりやすいため、非オフセット領域を広げることが難しくなる。また、それを抑えるために高分子量の樹脂を使用すると、低温での定着特性が低下しやすくなる。

【0128】さらに、10mol%を超える場合には、有機金属化合物との架橋反応が促進し非オフセット領域は広がるが、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比

( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6未満となりやすいため、カラー画像に求められるグロスが低下し、定着温度を上げて高いグロスは得られにくくなり、また、OHT光透過性も低下し、低温定着性も低下する。

【0129】組成物中の3価以上のポリカルボン酸成分の含有量(Amol%)と、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量(Bmol%)との比( $B/A$ )が2未満の場合には、有機金属化合物との架橋反応により非オフセット領域は広がるが、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6未満となりやすいため、カラー画像に求められるグロスが低下し、定着温度を上げて高いグロスは得られにくくなり、また、OHT光透過性も低下し、低温定着性も低下する。

【0130】反対に10を超える場合には、ソフトセグメントとしての炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分の立体障害により、架橋性が低下し、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が2.0超となりやすく、非オフセット領域を広げることが難しい。

【0131】組成物中の炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリアルコール成分の総含有量(Bmol%)が、5mol%未満である場合、有機金属化合物との架橋反応により非オフセット領域は広がるが、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6未満となりやすいため、カラー画像に求められるグロスが低下し、定着温度を上げて高いグロスは得られにくくなり、また、OHT光透過性も低下し、低温定着性も低下する。

【0132】反対に30を超える場合には、ソフトセグメントとしての炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分の立体障害により、架橋性が低下し、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  Paを示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が2.0超となりやすく、非オフセット領域を広げることが難しい。

【0133】さらに、本発明においては、組成物中の3価以上の多価カルボン酸成分の含有量Amol%と、トナー中の有機金属化合物の含有量C重量%とが下記関係

$$0.2 \leq C \leq 10$$

$$2 \leq A \times C \leq 50$$

を満足していることが好ましく、より好ましくは下記関係

$$0.5 \leq C \leq 7$$

$$3 \leq A \times C \leq 25$$

を満足していることが、中グロス領域での温度安定性を発揮することから良い。

【0134】トナー中の有機金属化合物の含有量が0.2重量%未満の場合には、有機金属化合物による架橋反応が良好に進行せず、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が2.0超となりやすいため、非オフセット領域を広げることが難しくなる。また、それを抑えるために高分子量の樹脂を使用すると、低温での定着特性が低下しやすくなる。

【0135】さらに、10重量%を超える場合には、有機金属化合物との架橋反応が促進し非オフセット領域は広がるが、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6未満となりやすいため、カラー画像に求められるグロスが低下し、定着温度を上げて高いグロスは得られにくくなり、また、OHT光透過性も低下し、低温定着性も低下する。

【0136】組成物中の3個以上のポリカルボン酸成分の含有量(Amol%)と、トナー中の有機金属化合物の含有量(C重量%)との積( $A \times C$ )が2未満の場合には、架橋性が低下し、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が2.0超となりやすいため、非オフセット領域を広げることが難しくなる。また、それを抑えるために高分子量の樹脂を使用すると、低温での定着特性が低下しやすくなる。

【0137】さらに、50を超える場合には、有機金属化合物との架橋反応が促進し非オフセット領域は広がるが、損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ Pa}$ を示すときの貯蔵弾性率 $G'$ と損失弾性率 $G''$ との比( $G''/G' = \tan \delta$ )が0.6未満となりやすいため、カラー画像に求められるグロスが低下し、定着温度を上げて高いグロスは得られにくくなり、また、OHT光透過性も低下し、低温定着性も低下する。

【0138】本発明に用いられる有機金属化合物としては、有機金属錯体、金属塩、金属錯塩及びキレート化合物が挙げられ、例えばモノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、サルチル酸金属錯体、アルキルサルチル酸金属錯体、ジアルキルサルチル酸金属錯体、オキシナフトエ酸金属錯体、ヒドロキシカルボン酸金属錯体、ポリカルボン酸金属錯体及びカルボン酸の金属塩が挙げられる。有機金属錯体、金属塩、金属錯塩及びキレート化合物を構成する金属イオンとしては、クロム、鉄、亜鉛、アルミニウム及びジルコニウムが挙げられ、特に、鉄、アルミニウム又はジルコニウムが、上述したトナーの粘弾性コントロールが容易に行なえるという点で好ましい。

【0139】さらに有機金属化合物としては、黒トナーに用いる場合には、無色・有色問わず使用可能であるが、カラートナーに用いる場合には、トナーの色調に影響を与えない無色または淡色のものが好ましい。従ってカラートナーにおいては、有機金属錯体、金属塩、金属錯塩及びキレート化合物を構成する金属イオンとしては、アルミニウム又はジルコニウムが好ましく用いられ、特にトナーの摩擦帯電性を考慮した場合には、アルミニウムが好ましい。

【0140】特に好ましい有機金属化合物の例としては、アルミニウム又はジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を芳香族化合物とが配位又は/及び結合している有機金属化合物であり、この有機金属化合物は、上述したトナーの粘弾性コントロール及びカラートナー画像の色調の目的をより高度に達成可能であることから好ましく、特に、有機アルミニウム化合物が、さらにカラートナーの摩擦帯電性をより安定にできることから最も好ましい。

【0141】この特に好ましい有機金属化合物として具体的には、

(i) 金属元素としてアルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属を有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位している金属錯体；

(ii) 金属元素としてアルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属を有し、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を配位している金属錯塩；

(iii) 金属イオンとしてアルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属の金属イオンを有し、酸イオンとして芳香族カルボン酸イオン、芳香族ヒドロキシカルボン酸イオン又は芳香族ポリカルボン酸イオンを有しているカルボン酸金属塩；が挙げられる。

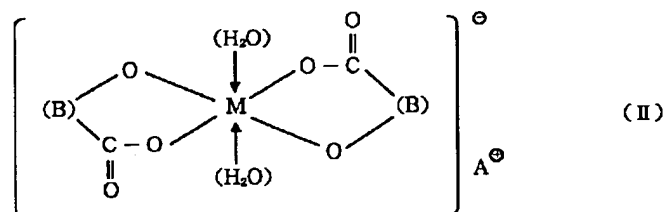
【0142】金属錯体及び金属錯塩の如き金属錯化合物においては、配位子として芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を2～4個キレート形成しているものが好ましく、金属錯塩においては、芳香族カルボン酸イオン、芳香族ヒドロキシカルボン酸イオン又は芳香族ポリカルボン酸イオンを1～4個有しているものが好ましく、更には2～3個有しているものが好ましい。また、キレート形成数の異なる錯体、錯塩あるいは配位子の異なる錯体、錯塩であっても良い。また、酸イオンの数の異なる塩の混合物であっても良い。

【0143】具体的には、下記式(II)で表される化合物が挙げられる。


【0144】



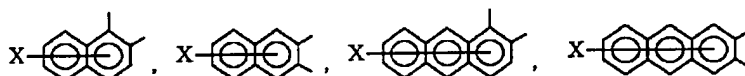
## 【外2】



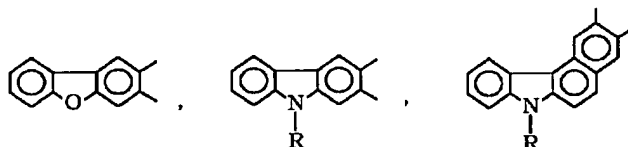
〔式中、Mは配位中心金属を表わし、Cr, Co, Ni, Mn, Fe, Ti,

A<sup>⊕</sup>等が挙げられる。Bは  (アルキル基等の置換基を有して

いてもよい),



(Xは、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基) 及び



(Rは、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル又はアルケニル基) を表わす。

A<sup>⊕</sup> は水素、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン

または脂肪族アンモニウムイオンを示す。]

本発明においては、アルミニウム及びジルコニウムからなるグループから選択される金属と、芳香族ジオール、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノカルボン酸又は芳香族ポリカルボン酸を芳香族化合物とが配位又は/及び結合している有機金属化合物と、(a) 3価以上のポリカルボン酸成分、及び(b) 炭素数5~30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するポリカルボン酸成分及び/又はポリアルコール成分を有する組成物を共縮合して得られる非線状ポリエステル樹脂を金属架橋させて用いることが、定着領域の拡大、さらにはグロスコントロールの点で好ましい。

【0145】この熔融混練時の架橋反応は、分子鎖の末端の多い非線状ポリエステル樹脂の末端のカルボキシル基や水酸基の如き官能基が金属化合物における金属を介した配位結合やイオン結合により施される。これにより樹脂成分は3次元の網目構造となるが、配位結合やイオン結合であるためその結合はそれほど強固ではなく、オフセット防止に有効でありながら低温定着性にすぐれ、さらにはグロスをある程度高い領域でコントロール可能とするために有効に働いている。

【0146】配位結合やイオン結合によるそれほど強固でない3次元の網目構造は、ワックスの分散と、定着時の染み出し速度のコントロールに関しても、有効に作用している。

【0147】本発明においては、これら有機金属化合物

と従来の技術で述べたような公知の電荷制御剤とを組み合わせ使用することもできる。

【0148】本発明において、トナーの結着樹脂として用いるポリエステル樹脂は、酸価が2乃至20mg KOH/gであることが好ましく、より好ましくは5乃至15mg KOH/gであることが良い。

【0149】ポリエステル樹脂の酸価が2mg KOH/g未満の場合には、有機金属化合物との相互作用による現像安定性及び耐久安定効果を十分に発揮しきれなかったり、有機金属化合物の分散不良に伴うワックスの分散性の低下により、低温定着性が十分にならず、20mg KOH/gを超える場合には、吸湿性が強くなり、画像濃度が低下し、カブリが生じ易くなる。

【0150】本発明において、樹脂の酸価は、以下の方法により求める。

【0151】(酸価の測定) 基本操作はJIS K-0070に準ずる。

1) 試料は予め重合体成分以外の添加物を除去して使用するか、重合体以外の成分の酸価、含有量を予め求めておく。試料の粉碎品0.5~2.0(g)を精秤し、重合体成分の重さW(g)とする。

2) 300(ml)のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール(4/1)の混合液150(ml)を加え溶解する。

3) 0.1規定のKOHのメタノール溶液を用いて、電

位差滴定装置を用いて滴定する（例えば、京都電子株式会社製の電位差滴定装置AT-400（win-work station）とABP-410電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。）

4) この時のKOH溶液の使用量S (ml)とし、同時にブランクを測定しこの時のKOH溶液の使用量をB (ml)とする。

5) 次式により酸価を計算する。fはKOHのファクターである。

【0152】酸価 (mg KOH/g) =  $(S - B) \times f \times 5.61 / W$  本発明に用いられる3価以上のポリカルボン酸単量体としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシ）メタン、1, 3-ジカルボキシルー2-メチルー2-メチレンカルボキシプロパン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸等の多価カルボン酸、これらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。

【0153】本発明に好ましく用いられるポリエステル樹脂の構成成分としての炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する単量体としては、ポリエステル樹脂の骨格にブランチ化されて導入される飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する単量体であることが必要であり、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する単量体であることが好ましい。

【0154】炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分は、ポリエステル樹脂を構成する2価及び3価以上のモノマーのいずれかに炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有するものであればよいが、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分で置換された脂肪族ジカルボン酸類及び／又は炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分で置換された脂肪族ジオール類の単量体であることがより好ま

しい。

【0155】炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分で置換された脂肪族ジカルボン酸類単量体としては、炭素数5～30のアルキル基又はアルケニル基で置換されたこはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物が好ましく、特に、ドデセニルこはく酸、オクチルこはく酸及びその無水物が好ましい。

【0156】炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分で置換された脂肪族ジオール類単量体としては、n-ドデセニルエチレングリコール、n-ドデセニルトリエチレングリコールが挙げられる。

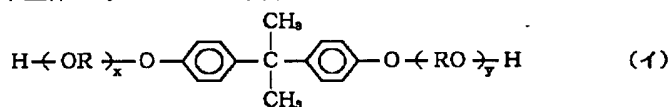
【0157】本発明に好ましく用いられるポリエステル樹脂の他の構成成分としては、炭素数5～30の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基を有する成分を有さない2価の酸成分、2価及び／又は3価以上のアルコール成分が用いられる。

【0158】2価の酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸などのベンゼンジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物又はその低級アルキルエステル等が挙げられる。

【0159】2価のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルー1, 3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、また下記式（イ）で表わされるビスフェノール及びその誘導体及び下記式（ロ）で示されるジオール類が挙げられる。

【0160】

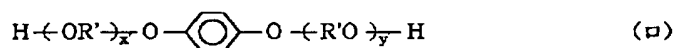
【外3】



（式中、Rはエチレン又はプロピレン基であり、x及びyはそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x+yの平均値は0～10である。）

【0161】

【外4】



（式中、R'はエチレン又はプロピレン基であり、x'及びy'はそれぞれ0以上の整数であり、かつ、x'+

y'の平均値は0～10である。）

【0162】これらのうち少なくともプロポキシ化及び

／又はエトキシ化したエーテル化ビスフェノールを用いることが好ましい。

【0163】脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコールが挙げられる。

【0164】本発明に用い得る3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ショ糖、1, 2, 4-メンタトリオール、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0165】本発明のトナーに好ましく用いられるポリエステル樹脂は、他の樹脂と本発明に悪影響の無い程度での併用が可能である。

【0166】ポリエステル樹脂と併用できる他の樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- $\rho$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン- $\rho$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体がある。

【0167】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタ

クリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0168】本発明のトナーは、保存性の観点から、ガラス転移温度( $T_g$ )が45~75℃、好ましくは50~70℃であることが好ましい。トナーの $T_g$ が45℃未満の場合には、高温雰囲気下でトナーが劣化し易く、定着時にオフセットが発生し易くなり、トナーの $T_g$ が75℃を超える場合には、定着性が低下する傾向にある。

【0169】本発明において、上述した通り、定着ローラーへの巻付きを防止し、さらにはオフセット現象を防止するためにトナーに含有させる示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークが60~135℃にあるワックスとしては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、酸化処理されたポリエチレン及びポリプロピレン、酸変成処理されたポリエチレン及びポリプロピレンの如きポリオレフィンワックス及びその誘導体；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタムの如き石油系ワックス及びその誘導体；フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；キャンデリラワックス、カルナウバワックスの如き天然ワックス及びその誘導体；ライスワックス、木ろう、ホホバ油の如き植物系ワックス類及びその誘導体；みつろう、ラノリン、鯨ロウなどの動物系ワックス類及びその誘導体；モンタンワックス、オゾケライトの如き鉱物系ワックス類及びその誘導体；硬化ヒマシ油、ヒドロキステアリン酸、脂肪酸アミド、フェノール脂肪酸エステルの如き油脂系ワックス類及びその誘導体が挙げられる。誘導体には、酸化物、ビニル系モノマーとのブロック共重合体及びグラフト変性物が含まれる。

【0170】さらに、ステアリン酸、パルミチン酸の如き高級脂肪酸及びその金属塩、その他のような公知の離型剤化合物を用いることができる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、あるいは2種類もしくはそれ以上の化合物を混合して用いてもよい。

【0171】それらの中でも、特に定着ローラーへの巻付きを防止する効果としては、トナーの周波数6.28 rad/secで測定される損失弾性率 $G''$ が $1 \times 10$

$4\text{ Pa}$ を示す温度において、粘度が好ましくは $5\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $10\sim 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるワックスを含有することが好ましい。粘度が $5\sim 200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を示すワックスであるとさらに効果が高く、より好ましくは $5\sim 100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、さらには $5\sim 50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であるとさらに効果が高い。

【0172】定着ローラーへの巻付きを防止するためには、定着ローラーを通過する際、トナーが軟化、変形するとき、すなわちトナーの $G''$ が $1\times 10^4\text{ Pa}$ のときにワックスが溶融してトナー表面から定着ローラー表面に供給されることが重要である。このときの粘度を上記範囲に規定することで、定着ローラー表面とトナー画像との離型性がより発揮される。粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満ではトナーの保存性に問題が生じ、粘度が $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上では定着ローラーからの分離性が著しく低下するため、定着ローラーからの分離が可能な温度範囲が狭くなる。

【0173】(粘度測定条件)ハーケ社製 VT500を使用し、センサーとしてPK1 0.5°を用い、測定温度を $10^\circ\text{C}$ さきで融点 $\sim 160^\circ\text{C}$ の間で、シェアレートを $6000(1/\text{sec})$ に設定して測定した。

【0174】トナーの周波数 $6.28\text{ rad/sec}$ で測定される損失弾性率 $G'' = 1\times 10^4\text{ Pa}$ を示す温度においての粘度は、このデータを片対数グラフ上にプロットし、トナーの周波数 $6.28\text{ rad/sec}$ で測定される損失弾性率 $G'' = 1\times 10^4\text{ Pa}$ を示す温度での値を読み取ったものである。

【0175】また、示差走査熱量計(DSC)測定による吸熱ピークを $60^\circ\text{C}$ 乃至 $120^\circ\text{C}$ にひとつ以上有するワックスであることも、低温定着という観点で好ましい。

【0176】このようなワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクトムの如き石油系ワックス及びその誘導体；モンタンワックス及びその誘導体；フィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックス及びその誘導体；ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体；カルナバワックス、キャンデリラワックスの如き天然ワックス及びその誘導体；高級脂肪酸アルコール；ステアリン酸、パルミチン酸の如き脂肪酸、あるいはその化合物；酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体；植物系ワックス；動物性ワックス；が挙げられる。誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物が含まれる。

【0177】これらの中でも、ポリオレフィンもしくはフィッシュアトロプシュ法による炭化水素ワックスもしくは石油系ワックスで示差走査熱量計(DSC)測定による最大吸熱ピークを $60^\circ\text{C}$ 乃至 $120^\circ\text{C}$ に有する化合物が離型性に優れているため本発明においては好ましく用いられ、特に好ましくはポリエチレンワックスであ

る。

【0178】さらに本発明で用いるワックスはDSC曲線における昇温時のオンセット温度が $55\sim 105^\circ\text{C}$ にあることが好ましい。このようなワックスを用いることにより、低温定着性に優れ、かつ保存性に優れたトナーを得ることができる。

【0179】オンセット温度が $55^\circ\text{C}$ 未満のものは、比較的低温からトナー粒子表面にワックス成分がしみ出しやすいため保存性が劣り、昇温に対して現像性の劣化を生じやすく、 $105^\circ\text{C}$ を超える場合には、トナーが軟化、変形を開始する状態でトナーから定着ローラー表面にワックスが供給されず、耐巻付き性や定着性が劣るようになる。

【0180】(トナー、ワックスのDSC最大吸熱ピーク及びオンセット温度の測定)

・本発明トナー及び、本発明トナーに使用されるワックスのDSC曲線における最大吸熱ピーク温度及びオンセット温度は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線から得ることができる。例えば、測定装置としては、パーキンエルマー社製のDSC-7が使用できる。本発明では、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)、DSC-7(パーキンエルマー社製)を用いて、ASTM D3418-82に準じて測定した。測定試料は、 $2\sim 10\text{ mg}$ の範囲内で正確に秤量し、これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲 $20\sim 200^\circ\text{C}$ の間で、昇温速度 $10^\circ\text{C/min}$ で、常温常湿下で測定を行ったときの値を用いた。

・最大吸熱ピーク：昇温時の吸熱曲線における最大ピークトップ

・オンセット温度：昇温時の吸熱曲線の微分値が最大となる点における曲線の接線とベースラインの交点の温度

【0181】本発明で用いられるワックスは、GPC測定による分子量分布において、数平均分子量( $M_n$ )が好ましくは $200\sim 2000$ 、より好ましくは $M_n 300\sim 1000$ であり、重量平均分子量( $M_w$ )が好ましくは $200\sim 2500$ 、より好ましくは $300\sim 1200$ であり、 $M_w/M_n$ が好ましくは2以下、より好ましくは1.5以下であることが良い。

【0182】ワックスが上記範囲の分子量分布を持つことにより、トナーに好ましい熱特性をもたせることができる。すなわち、上記範囲より $M_n$ 又は $M_w$ が小さくなると、熱的影響を過度に受けやすく、耐ブロッキング性、現像性に劣るようになり、上記範囲より $M_n$ 又は $M_w$ が大きくなると、外部からの熱を効果的に利用できず、優れた定着性、耐オフセット性を得ることができない。また、 $M_w/M_n$ が2より大きくなると、分子量分布が広いために溶融挙動が熱に対してシャープでなくなり、良好な定着性と耐オフセット性を共に満足する領域が得られ難くなる。

【0183】本発明に使用されるワックスの分子量分布

は以下の方法により測定することができる。

【0184】(GPC測定条件)

装置 : GPC-150C (ウォーターズ社)

カラム : GMH-HT30cm2連 (東ソー社製)

温度 : 135℃

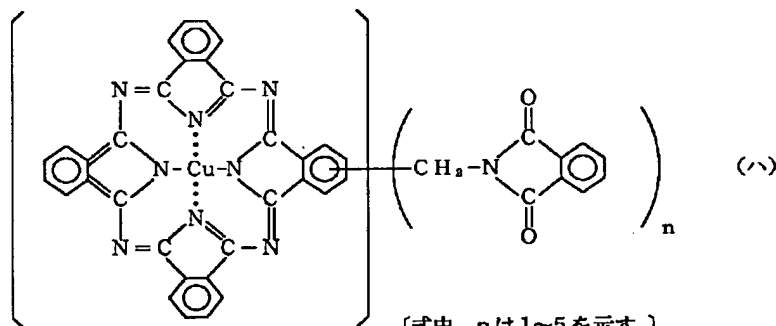
溶媒 : o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速 : 1.0ml/min

試料 : 0.15%の試料を0.4ml注入

【0185】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリエステル標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0186】本発明に用いられる有彩色の着色剤として



〔式中、nは1~5を示す。〕

【0189】その含有量としては、結着樹脂100重量部に対して0.1~12重量部であり、好ましくは0.5~10重量部、より好ましくは1~8重量部が良い。12重量部を上回るとシアントナーの彩度、明度が低下し、色再現能力が低下する。

【0190】キナクリドン系の有機顔料としては、C. I. ピグメントレッド122が好ましく、C. I. ピグメントレッド192, 202, 206, 207, 209も好ましい。さらにC. I. ピグメントバイオレット19も好ましい。C. I. ピグメントレッド122をベース顔料として、他の着色剤と併用しても良い。その際用いられる顔料としては、C. I. ピグメントレッド1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 123, 146, 150, 163, 184, 185, 238; C. I. ピグメントバイオレット19; C. I. バットレッド1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35等が挙げられる。キサンテン系染料に代表される様な染料を一部併用しても良い。

【0191】その含有量は結着樹脂100重量部に対し

は、従来公知の着色剤が適用できるが、シアントナーは銅フタロシアニン系の有機顔料を含有しており、マゼンタトナーはキナクリドン系の有機顔料を含有しており、イエロートナーはジアラリド系の有機顔料を含有している場合、良好な帯電性、良好なトナーの流動性、及び良好な分光反射特性が得られるので好ましい。

【0187】銅フタロシアニン系の有機顔料としては、C. I. ピグメントブルー15; 15:1; 15:2; 15:3; 15:4が挙げられる。さらに式(ハ)で示される構造を有するフタロシアニン骨格にフタルイミドメチル基を1~5個置換したフタロシアニン顔料が挙げられる。他の置換基のついた銅フタロシアニン系の顔料であっても良い。

【0188】

【外5】

て、0.1~15重量部であり、好ましくは1~12重量部、より好ましくは1~10重量部である。他の染料と併用する場合であっても、他の染料は、キナクリドン系顔料100重量部に対して50重量部以下、好ましくは25重量部以下が良い。

【0192】ジアラリド系の有機顔料としては、C. I. ピグメントイエロー12, 13, 14, 17, 81, 106, 113が好ましく、さらに、C. I. ピグメントイエロー55, 63, 83, 87, 90, 114, 121, 124, 126, 127, 136, 152, 170, 171, 172, 174, 176, 188であっても良い。

【0193】さらに、C. I. ピグメントイエロー12, 13, 14, 17, 81をベース顔料として、他のイエロー着色剤と併用しても良く、イエロー系の染料と一部併用しても特に何ら構わない。

【0194】その含有量は、結着樹脂100重量部に対して0.1~12重量部であり、好ましくは0.5~10重量部、より好ましくは1~8重量部が良い。

【0195】本発明に用いられる黒色着色剤としては、カーボンブラック、または上記のイエロー着色剤/マゼンタ着色剤/シアン着色剤を混合して黒色に調色されたものが利用される。

【0196】本発明においては、黒トナーとして磁性体

を着色剤として含有する磁性トナーを用いることもできる。

【0197】磁性体としては、マグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が用いられ、その磁性体表面あるいは内部に非鉄元素を含有するものが好ましい。

【0198】本発明に用いられる磁性体は、異種元素を含有するマグネタイト、マグヘマタイト、フェライト等の磁性酸化鉄及びその混合物が好ましく用いられる。

【0199】中でもリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、錫、鉛、亜鉛、カルシウム、バリウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、コバルト、銅、ニッケル、ガリウム、カドミウム、インジウム、銀、パラジウム、金、水銀、白金、タングステン、モリブデン、ニオブ、オスミウム、ストロンチウム、イットリウム、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、ビスマスから選ばれる少なくとも一つ以上の元素を含有する磁性酸化鉄であることが好ましい。特にリチウム、ベリリウム、ボロン、マグネシウム、アルミニウム、シリコン、リン、ゲルマニウム、ジルコニウム、錫、第4周期の遷移金属元素が好ましい元素である。これらの元素は酸化鉄結晶格子の中に取り込まれても良いし、酸化物として酸化鉄中に取り込まれても良いし、表面に酸化物あるいは水酸化物として存在しても良い。また、酸化物として含有されているのが好ましい形態である。

【0200】また、これらの磁性体は粒度分布が揃い、その結着樹脂への分散性とあいまって、トナーの帯電性を安定化することができる。近年はトナー粒径の小径化が進んでおり、重量平均粒径10 $\mu$ m以下のような場合でも、帯電均一性が促進され、トナーの凝集性も軽減され、画像濃度の向上、カブリの改善等現像性が向上する。特に重量平均粒径6.0 $\mu$ m以下のトナーにおいてはその効果は顕著であり、きわめて高精細な画像が得られる。トナーの重量平均粒径は2.5 $\mu$ m以上である方が十分な画像濃度が得られて好ましい。

【0201】これらの異種元素の含有率は磁性酸化鉄の鉄元素を基準として0.05～10重量%であることが好ましい。更に好ましくは0.1～7重量%であり、特に好ましくは0.2～5重量%、更には0.3～4重量%である。0.05重量%より少ないと、これら元素の含有効果が得られなく、良好な分散性、帯電均一性が得られなくなる。また、10重量%より多くなると、電荷の放出が多くなり帯電不足を生じ、画像濃度が低くなったり、カブリが増加することがある。

【0202】これら異種元素の含有分布において、磁性

体の表面に近い方に多く存在しているものが好ましい。例えば、酸化鉄の鉄元素溶解率が20重量%までに存在する異種元素の含有量Bと該磁性酸化鉄の異種元素の全含有量Aとの比 $(B/A) \times 100$ が40%以上であることが好ましい。さらには40～80%が好ましく60～80%が特に好ましい。表面存在量を多くすることにより分散効果や電氣的拡散効果をより向上させることができる。また、トナー中に含有される量としては樹脂成分100重量部に対して、20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対して40～150重量部がさらに良い。

【0203】さらに、本発明で使用する磁性酸化鉄の球形度( $\Psi$ )が0.8以上であることが好ましい。球形度( $\Psi$ )が0.8より小さい場合には磁性酸化鉄の個々の粒子が、面と面で接触する形となり、粒径0.1～1.0 $\mu$ m付近の小さな磁性酸化鉄粒子では機械的せん断力をもってしても容易に磁性酸化鉄同士を引き離すことができず、そのためトナー中への磁性酸化鉄の分散が十分に行えない場合がある。

【0204】本発明の磁性トナーに用いる磁性酸化鉄は、結着樹脂中での分散性を高めるためにシランカップリング剤、チタンカップリング剤、チタネート又はアミノシランで処理しても良い。

【0205】本発明の磁性酸化鉄中の元素量は、蛍光X線分析装置SYSTEM3080(理学電機工業(株)社製)を使用し、JIS K0119蛍光X線分析通則に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定した。元素分布については、塩酸溶解しながらの元素量をプラズマ発光分光(ICP)により測定定量し、各元素の全溶解時の濃度に対する各溶解時の各元素濃度からその溶解率を求めた。

【0206】磁性酸化鉄の球形度( $\Psi$ )は、電子顕微鏡(日立製作所社製:H-700H)でコロジオン膜銅メッシュに処理した磁性酸化鉄の試料を用いて、加電圧100KVにて、10,000倍で撮影し、焼きつけ倍率3倍として、最終倍率30,000倍とする。これによって、形状の観察を行い、各粒子の最大長( $\mu$ m)及び最小長( $\mu$ m)を計測しランダムに100個を選び出し次式に従って計算し次いで計算値を平均したものである。

【0207】球形度 $\Psi$  = 最小長( $\mu$ m) / 最大長( $\mu$ m)

【0208】本発明のトナーには、必要に応じて、滑剤としての脂肪酸金属塩(例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミ)、フッ素系重合体微粉末(例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド及びテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末)、あるいは、酸化スズ及び酸化亜鉛の如き導電性付与剤を添加してもよい。

【0209】また、本発明のトナーには、無機微粉体ま

たは疎水性無機微粉体が混合されることが好ましい。例えば、シリカ微粉末、アルミナ微粉末、酸化チタン微粉末を添加して用いることが好ましい。

【0210】本発明に用いられるシリカ微粉体は、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法またはヒュームドシリカと称される乾式シリカ及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両方が使用可能であるが、表面及び内部にあるシランノール基が少なく、製造残渣のない乾式シリカの方が好ましい。

【0211】さらに本発明に用いるシリカ微粉体は疎水化処理されているものが好ましい。疎水化処理するには、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された乾式シリカ微粉体をシランカップリング剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤で処理すると同時にシリコンオイルの如き有機ケイ素化合物で処理する方法が上げられる。

【0212】疎水化処理に使用されるシランカップリング剤としては、例えばヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 $\alpha$ -クロロエチルトリクロロシラン、 $\beta$ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシランメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンが挙げられる。

【0213】有機ケイ素化合物としては、シリコンオイルが挙げられる。好ましいシリコンオイルとしては、25℃における粘度がおよそ30~1,000 mPa・sのものが用いられ、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 $\alpha$ -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイルが好ましい。

【0214】シリコンオイル処理の方法は、例えばシランカップリング剤で処理されたシリカ微粉体とシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合しても良いし、ベースとなるシリカヘシリコンオイルを噴射する方法によっても良い。あるいは適当な溶剤にシリコンオイルを溶解あるいは分散せしめた後、ベースのシリカ微粉体とを混合し、溶剤を除去して作成しても良い。

【0215】本発明中のトナーには、必要に応じてシリカ微粉体以外の他の外部添加剤を添加してもよい。

【0216】他の外部添加剤としては、例えば帯電補助剤、導電性付与剤、流動性付与剤、ケーキング防止剤、熱ロール定着時の離型剤、滑剤、研磨剤等の働きをする樹脂微粒子や無機微粒子である。

【0217】より具体的には、例えばテフロン（登録商標）、ステアリン酸亜鉛、ポリ弗化ビニリデンの如き滑剤（中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい）；酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤（中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい）；例えば酸化チタン、酸化アルミニウム等の流動性付与剤（中でも特に疎水性のものが好ましい）；ケーキング防止剤；例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズの如き導電性付与剤；が挙げられる。さらに、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0218】トナーと混合される無機微粉体または疎水性無機微粉体は、トナー100重量部に対して0.1~5重量部（好ましくは、0.1~3重量部）使用するのが良い。

【0219】本発明に係る現像用トナーを作製するには、上述したようなトナー構成材料をボールミル、ヘンシェルミキサーの如き混合機により十分混合した後、熱ロールニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いてよく混練し、冷却固化後、機械的な粉碎、分級によってトナーを得る方法が好ましく、本発明に係るトナーを製造することができる。

【0220】例えば混合機としては、ヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）；スーパーミキサー（カワタ社製）；リボコーン（大川原製作所社製）；ナウターミキサー、タービュライザー、サイクロミックス（ホソカワミクロン社製）；スパイラルピンミキサー（太平洋機工社製）；レーディゲミキサー（マツボー社製）が挙げられ、混練機としては、KRCニーダー（栗本鉄工所社製）；ブス・コ・ニーダー（Buss社製）；TEM型押し出し機（東芝機械社製）；TEX二軸混練機（日本製鋼所社製）；PCM混練機（池貝鉄工所社製）；三本ロールミル、ミキシングロールミル、ニーダー（井上製作所社製）；ニーデックス（三井鉱山社製）；MS式加圧ニーダー、ニダールーダー（森山製作所社製）；パンバリーミキサー（神戸製鋼所社製）が挙げられる。粉碎機としては、カウンタージェットミル、ミクロンジェット、イノマイザ（ホソカワミクロン社製）；IDS型ミル、PJMジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製）；クロスジェットミル（栗本鉄工所社製）；ウルマックス（日曹エンジニアリング社製）；SKジェット・オー・ミル（セイシン企業社製）；クリプトロン（川崎重工工業社製）；ターボミル（ターボ工業社製）が挙げられる。分級機としては、クラッシャー、マイクロクラ

ッシファイアー、スベディッククラシファイアー（セイシン企業社製）；ターボクラシファイアー（日新エンジニアリング社製）；ミクロンセパレータ、ターボプレックス（ATP）、TSPセパレータ（ホソカワミクロン社製）；エルボージェット（日鉄鉱業社製）、ディスクバージョンセパレータ（日本ニューマチック工業社製）；YMマイクロカット（安川商事社製）が挙げられる。粗粒などをふるい分けるために用いられる篩い装置としては、ウルトラソニック（見栄産業社製）；レゾナシープ、ジャイロシフター（徳寿工作所社）；パイブラソニックシステム（ダルトン社製）；ソニクリーン（新東工業社製）；ターボスクリーナー（ターボ工業社製）；ミクロシフター（楨野産業社製）；円形振動篩いが挙げられる。

【0221】本発明トナーを二成分系現像剤として使用される場合、キャリアとしては、例えば表面酸化または未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム及び希土類の如き磁性金属、それらの磁性合金、それらの磁性酸化物及びそれらの磁性フェライトからなるグループから選択される磁性粒子が挙げられる。

【0222】さらには、樹脂中に磁性粉が分散されたバインダー型のキャリアも用いることができる。

【0223】キャリアは、上記の磁性粒子のキャリアコアの表面を被覆材で被覆した被覆キャリアを用いることが好ましい。この被覆キャリアにおいて、キャリアコアの表面を被覆材で被覆する方法としては、被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアコアに付着せしめる方法、あるいは単に粉体状態で混合する方法が適用できる。

【0224】キャリアコアの被覆材としては、ポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或は複数で用いるのが適当である。

【0225】上記材料の処理量は、適宜決定すれば良いが、一般には総量でキャリアに対し0.1～30重量%（好ましくは0.5～20重量%）が好ましい。

【0226】本発明に用いられるキャリアは、平均粒径が好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～70 $\mu\text{m}$ であることが良い。

【0227】キャリアの平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、二成分系現像剤のバックングが強まり、トナーとキャリアとの混合性が低下し、トナーの帯電性が安定しにくくなり、さらにキャリアの感光体ドラム表面への付着が生じやすくなる。

【0228】キャリアの平均粒径が100 $\mu\text{m}$ を超える場合には、トナーとの接触機会が減ることから、低帯電量のトナーが混在し、カブリが発生しやすくなる。さら

にトナー飛散が生じやすい傾向にあるため二成分系現像剤中のトナー濃度の設定を低めにする必要があり、高画像濃度の画像形成ができなくなることがある。

【0229】特に好ましいキャリアとしては、磁性フェライトコア粒子の如き磁性コア粒子の表面をシリコン樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂及びメタクリレート系樹脂の如き樹脂を、好ましくは0.01～5重量%、より好ましくは0.1～1重量%をコーティングし、250メッシュパス・400メッシュオンのキャリア粒子を70重量%以上含有し、かつ上記平均粒径を有するように粒度分布を調整した磁性キャリアであるものが挙げられる。

【0230】上記磁性コートキャリアは粒径分布がシャープな場合、本発明のカラートナーに対し好ましい摩擦帯電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0231】カラートナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%～15重量%、好ましくは3重量%～13重量%、より好ましくは4重量%～10重量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2重量%未満では画像濃度が低くなりやすく、15重量%を超える場合ではカブリや機内飛散が生じやすく、現像剤の耐用寿命が短くなる傾向がある。

【0232】次に、本発明の画像形成方法について説明する。

【0233】本発明の画像形成方法は、潜像保持体を帯電する帯電工程；帯電された潜像保持体に静電潜像を形成する潜像形成工程；静電潜像を上述した本発明のトナーにより現像してトナー画像を形成する現像工程；現像されたトナー画像を中間転写体を介して、又は、介さずに記録材上に転写する転写工程；及び記録材上に転写されているトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つトナー画像に熱及び圧力を付与することにより、トナー画像を記録材に定着する定着工程；を有しており、記録材へのトナー画像の定着時に、定着部材から記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が0～1 $\times 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup>であることを特徴とするものである。

【0234】好ましくは、定着部材から記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量は、0～1 $\times 10^{-8}$  g/cm<sup>2</sup>であることが良い。

【0235】定着部材から記録材上のトナー画像に接触する定着面に供給されるシリコンオイルの塗布量が1 $\times 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup>（記録材単位面積当たりの塗布量）を超えると、得られる画像にシリコンオイルのベタツキ感があり好ましくない。

【0236】更に好ましくは、本発明の目的の一つである完全オイルレス定着、即ちシリコンオイルを塗布し



ない(定着部材から記録材上のトナー画像に接触する定着面のシリコンオイル存在量が実質的に $0\text{ g/cm}^2$ )であることが好ましい。

【0237】定着部材への離型剤(例えばシリコンオイル)の塗布形態としては、ウェブ、パッド或いはローラー等にオイルを含浸させ供給する簡易な形態が可能であり、定着部材(例えばシリコンゴムローラー)にオイルを含浸させたものでも可能である。

【0238】しかしながら、定着部材が記録材上のトナー画像に接触する表面に離型剤を塗布及び/又は供給する補助手段を有さない定着部材であることが、より好ましい。離型剤を塗布及び/又は供給する補助手段を有する場合、初期と長期間使用後の離型剤供給量が異なることで、得られる画質(例えばオイルのベタツキ感)が変動し易く、離型剤供給量を一定化するためには煩雑な離型剤の塗布及び/又は供給機構が必要となる。更には、簡易な手段で本発明の如く極微量の離型剤を塗布しようとする場合、オイルの塗布ムラを生じ易く、得られる画像上でのオイルの付着ムラは画像品位を大幅に低下させる。

【0239】帯電工程において、帯電部材としては、コロナ帯電器の如き潜像保持体の表面に非接触で帯電を行う非接触帯電部材、ブレード、ローラー及びブラシの如き潜像保持体の表面に接触して帯電を行う接触帯電部材、ブレード及びローラー如き帯電部材を潜像保持体の表面に(1mm以下に)近接させて帯電を行う近接帯電部材のいずれも用いることができるが、帯電時のオゾンの発生を少なくできることから、接触帯電部材或いは近接帯電部材を用いることが好ましい。

【0240】接触帯電は、潜像保持体としての感光体に、ローラー型、ブレード型、ブラシ型、磁気ブラシ型の如き電荷供給部材としての帯電部材を接触させ、この接触帯電部材に所定の帯電バイアスを印加して感光体面を所定の極性・電位に一樣帯電させるものである。コロナ帯電器による帯電処理との対比において、電源の低電圧化が図れ、オゾンの発生量が少ない、低電力化等の長所を有している。この中でも特に接触帯電部材として導電ローラー(帯電ローラー)を用いたローラー帯電方式が帯電の安定性という点から好ましく用いられている。

【0241】具体的には、帯電は帯電部材から被帯電体への放電によって行なわれるため、ある閾値電圧以上の電圧を印加することによって帯電が開始される。例を示すと、ある有機感光体に対して帯電ローラーを加圧当接させた場合には、約640V以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇を始め、それ以降は印加電圧に対して傾き1で線形に感光体表面電位が増加する。以後、この閾値電圧を放電開始電圧(帯電開始電圧) $V_{th}$ と定義する(接触帯電部材に直流電圧を印加して被帯電体としての潜像保持体の帯電が開始する場合の接触帯電部材への印加電圧値)。

【0242】このようにしてDC電圧のみを接触帯電部材に印加して帯電を行なう方式を「DC帯電方式」と称す。

【0243】しかし、DC帯電方式においては環境変動等によって接触帯電部材の抵抗値が変動するため、また感光体が削れることによって膜厚が変化すると放電開始電圧 $V_{th}$ が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0244】そこで、更なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報に開示されるように、所望の被帯電体表面電位Vに相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つ交流電圧成分(AC電圧成分)を重ねた電圧(交番電圧・脈流電圧・振動電圧;時間とともに電圧値が周期的に変化する電圧)を接触帯電部材に印加する「AC帯電方式」が用いられる。これはAC電圧による電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央である電位Vに収束し、環境等の外乱には影響されることはなく、接触帯電方法として優れた方法である。

【0245】ここで、AC電圧の波形としては、正弦波、矩形波、三角波等適宜使用可能である。また直流電源を周期的にオン/オフすることによって形成された矩形波であってもよい。このようにAC電圧の波形としては周期的にその電圧値が変化するようなバイアスが使用できる。

【0246】帯電ローラーを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $5 \sim 500\text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧 $=0.5 \sim 5\text{ kVpp}$ 、交流周波数 $=50\text{ Hz} \sim 5\text{ kHz}$ 、直流電圧 $=\pm 0.2 \sim \pm 1.5\text{ kV}$ であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 $=\pm 0.2 \sim \pm 1.5\text{ kV}$ である。

【0247】被帯電体としての潜像保持体の表面に電荷注入層(充電層)を具備させ、電圧を印加した接触帯電部材で電荷注入層に直接に電荷を注入して潜像保持体面を所定の極性・電位に帯電させる注入帯電方式もあり、これも接触帯電の範疇である。

【0248】近接帯電は、帯電部材は被帯電体面に必ずしも接触させなくとも帯電部材と被帯電体面との間に、ギャップ間電圧とパッシェンカーブで決まる放電可能領域さえ確実に保証されれば、非接触で近接した配設形態であっても被帯電体の帯電を行なわせることができることを利用したものである。

【0249】近接帯電は、帯電部材を被帯電体面に対して数10～数100 $\mu\text{m}$ 程度の僅少な空隙部を存在させて非接触に対向配設し、該帯電部材にDC電圧あるいはDC+AC電圧を印加することで被帯電体面を所定の極性・電位に一樣帯電させるものである。

【0250】近接帯電もコロナ帯電器による帯電処理との対比において、電源の低電圧化が図れ、オゾンの発生

量が少ない上、さらに帯電部材が被帯電体に非接触であるため被帯電体に損傷を与えないメリットがある。

【0251】潜像保持体としては、アモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコンの様な光導電絶縁物質層を持つ電子写真感光体・静電記録誘電体等が例示され、感光体ドラムもしくは感光ベルト等として用いられる。これらのうち、潜像保持体としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0252】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であってもよい。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例のひとつである。

【0253】本発明に用いられる潜像保持体としての感光体の好ましい態様のひとつを以下に説明する。

【0254】導電性基体としては、アルミニウム、ステンレスの如き金属；アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化錫合金による被膜層を有するプラスチック；導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック、導電性ポリマーを有するプラスチック等の円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。すなわち、導電材料をそのままドラム形状或いはベルト等のフィルム形状に成形加工してもよいし、塗料として、或いは蒸着、エッチング、プラズマ処理等によって加工してもよい。

【0255】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護を目的として下引き層を設けても良い。下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウムの材料によって形成される。その膜厚は通常0.1~10 $\mu$ m、より好ましくは0.1~3 $\mu$ mが良い。

【0256】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノン系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素の如き有機化合物又は非晶質シリコンの如き無機物質で形成されている電荷発生物質を適当な結着材に分散し塗工あるいは蒸着により形成される。結着材としては、広範囲な結着性樹脂から選択できる。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂等が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着

材の量は80重量%以下、好ましくは0~40重量%が良い。電荷発生層の膜厚は5 $\mu$ m以下、特に0.05~2 $\mu$ mが好ましい。

【0257】電荷輸送層は、電荷の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5~40 $\mu$ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレンの如き構造を有する多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリンの如き含窒素環式化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、非晶質シリコンが挙げられる。

【0258】これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂の如き樹脂；ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0259】また、本発明方法に用いられる有機感光体の別の様態としては、上述の電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有させた感光層を導電性基体上に形成したもの等も挙げられる。

【0260】また、表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂を硬化剤で硬化させたものが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0261】保護層の樹脂中の導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子としては、金属又は金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ、酸化ジルコニウムで形成されている超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。一般的に保護層に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが好ましい。保護層に分散される導電性粒子又は絶縁性粒子の粒径としては0.5 $\mu$ m以下であることが好ましい。保護層中での含有量は、保護層総重量に対して2~90重量%が好ましく、5~80重量%がより好ましい。保護層の膜厚は、0.1~10 $\mu$ mが好ましく、1~7 $\mu$ mがより好ましい。

【0262】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透コーティングすることによって行うことができる。

【0263】また、表面層に離型性を付与することも好

ましく、この効果により、トナーの転写効率を改良ことができる。潜像担持体表面が高分子結着材を主体として構成される場合、例えば、セレン、アモルファスシリコンの如き無機感光体の上に樹脂を主体とした保護膜を設ける場合、又は機能分離型有機感光体の電荷輸送層として、電荷輸送剤と樹脂からなる表面層をもつ場合、さらにその上に保護層を設ける場合に特に有効である。

【0264】表面層に離型性を付与する手段としては、イ) 膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、ロ) 撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、ハ) 高い離型性を有する材料を粉体状にして分散するが挙げられる。イ) の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基を導入することにより達成し得る。ロ) としては、界面活性剤を添加剤とすればよい。ハ) としては、フッ素原子を含む化合物(例えば、四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボン等)の粉体が挙げられる。この中でも特にポリ4フッ化エチレンが好適である。特に含フッ素樹脂の如き離型性粉体の最表面層への分散が好適である。

【0265】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を潜像保持体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機像担持体であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させれば良い。

【0266】該粉体の表面層への添加量は、表面層総重量に対して、1~60重量%、さらには、2~50重量%が好ましい。該粉体の添加量が1重量%より少ないと転写効率が改善されず、60重量%を超えると膜の強度が低下したり、像担持体への入射光量が低下したりするため、好ましくない。また、該粉体の粒径については、画質の面から1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.5 $\mu$ m以下が良い。1 $\mu$ mより大きいと入射光の散乱によりラインの切れが悪くなる。

【0267】更に、表面層として、電荷注入層を有することも本発明の画像形成方法の好ましい状態の一つである。

【0268】この電荷注入層の体積抵抗値は、十分な帯電性と画像流れを起こさないよう $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ であることが好ましく、より好ましくは画像流れなどの点から、体積抵抗値が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 、更に体積抵抗値の環境変動なども考慮すると、体積抵抗値が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \Omega \text{cm}$ のものをを用いるのが望ましい。体積抵抗値が、 $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 未満では高温環境で帯電電荷が表面方向に保持されないため画像流れを生じ、 $1 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ を超えると帯電部材からの帯電電荷を十分注入・保持できず、帯電不良を生じる傾向にある。このような機能層を感光体表面に設けることによって、帯電部材から注入された帯電電荷を保持する役割を果たし、更に光露光時にこの電荷を感光体基体に逃す役割を果たし、残留電位を低減させる。こ

のような感光体と注入帯電用の接触帯電部材とを用いる構成をとることによって、帯電開始電圧 $V_h$ が小さく、感光体帯電電位を帯電部材に印加する電圧のほとんど90%以上までに帯電させることが可能となる。

【0269】例えば、帯電部材に絶対値で100~2000Vの直流電圧を印加した時、電荷注入層を有する電子写真感光体の帯電電位は印加電圧の80%以上、更には90%以上にすることができる。これに対し、従来の放電を利用した帯電によって得られる感光体の帯電電位は、印加電圧が放電開始電圧以下ではほとんど0Vであり、1000Vの直流電圧でも印加電圧の50%に満たない程度の帯電電位しか得られなかった。

【0270】電荷注入層は金属蒸着膜などの無機の層、あるいは導電性微粒子を結着樹脂中に分散させた導電性微粒子分散層などによって構成され、蒸着膜は蒸着、導電性微粒子分散膜は浸漬塗工法、スプレー塗工法、ロールコート塗工、及びビーム塗工法などの適当な塗工法にて塗工することによって形成される。また、絶縁性のバインダーに光透過性の高いイオン導電性を持つ樹脂を混合、もしくは共重合させて構成するもの、または中抵抗で光導電性のある樹脂単体で構成するものでもよい。導電性微粒子分散膜の場合、導電性微粒子の添加量は結着樹脂100重量部に対して2~250重量部、更には2~190重量部であることが好ましい。導電性微粒子の添加量が2重量部未満の場合には、所望の体積抵抗値を得にくくなり、250重量部を超える場合には膜強度が低下してしまい電荷注入層が削り取られ易くなり、感光体の寿命が短くなる傾向にあり、また抵抗が低くなってしまう、潜像電位が流れることによる画像不良を生じ易くなるからである。

【0271】電荷注入層の結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂を硬化剤で硬化させたものが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。また、電荷注入層の結着樹脂は下層の結着樹脂と同じとすることも可能であるが、この場合には電荷注入層の塗工時に電荷輸送層の塗工面を乱してしまう可能性があるため、コート法を特に選択する必要がある。更に、感光層がアモルファスシリコンである場合は、電荷注入層はSiCであることが好ましい。

【0272】また、多量の導電性微粒子を分散させる場合には、反応性モノマーや反応性オリゴマーに導電性微粒子等を分散させて、感光体に塗布した後に光や熱によって硬化することが好ましい。

【0273】電荷注入層の結着樹脂中に分散させる導電性微粒子としては、金属又は金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被

膜酸化スズ、酸化ジルコニウムの如き超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。電荷注入層に分散される導電性粒子又は絶縁性粒子の粒径としては $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0274】電荷注入層が潤滑性粉体を含有することも好ましい。その理由は、帯電時に感光体と注入帯電部材の摩擦が低減されるために帯電ニップが拡大し、帯電特性が向上するためである。特に潤滑性粉体としては臨界面張力の低いフッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、またはポリオレフィン系樹脂を用いるのがより望ましい。更に好ましくは4フッ化エチレン樹脂(PTFE)が用いられる。この場合、潤滑性粉体の添加量は、結着樹脂100重量部に対して2~50重量部、更には5~40重量部が好ましい。潤滑性粉体の添加量が2重量部未満では潤滑性粉体の量が十分ではないために、帯電特性の向上が十分でなく、50重量部を超えると、画像の分解能、感光体の感度が大きく低下してしまうからである。

【0275】電荷注入層の膜厚は $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましく、更には $1\sim 7\mu\text{m}$ であることが好ましい。膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると微少な傷に対する耐性がなくなり、結果として注入不良による画像欠陥を生じ、 $10\mu\text{m}$ を超えると注入電荷の拡散により画像が乱れ易くなってしまう。

【0276】ここで、電荷注入層の体積抵抗値の測定方法は、表面に導電膜を蒸着させたポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に電荷注入層を作製し、これを体積抵抗測定装置(ヒューレットパッカード社製4140B pAMATER)にて、 $23^{\circ}\text{C}$ 、65%の環境で100Vの電圧を印加して測定するというものである。

【0277】電荷注入層を有さない感光体では、少ないトラップ点に効率良く電荷注入をしなければならないため帯電部材の抵抗値はある程度低いことが要求されるが、帯電部材の抵抗値が $1\times 10^4\Omega\text{cm}$ 以下になってしまうと感光体表面に生じたキズ、ピンホールなどに対して接触帯電部材から過大なリーク電流が流れ込み、周辺の帯電不良や、ピンホールの拡大、帯電部材の通電破壊が生じるため良好な電荷注入帯電を行うことができなかった。これに対し、電荷注入層を設けた場合には感光体表面に電荷を保持できる領域が増加するため、もっと高い抵抗値の帯電部材を用いても良好な帯電が行える。すなわち、中抵抗の接触帯電部材を用いながら、感光体への電荷注入帯電効率を向上させる手段として、感光体への電荷注入を助けるための電荷注入層を感光体表面に設ける構成が良好な電荷注入帯電を行うには必要である。

【0278】注入帯電の本質的な帯電機構は、帯電部材表層が感光体表面の電荷注入層に接触することで帯電部材表層から電荷注入層に電荷注入を行うと考えられる。従って、帯電部材として要請される特性は、該電荷注入

層表面に十分な密度と、電荷の移動にかかる適正な抵抗を持つことである。

【0279】中抵抗の接触帯電部材で、中抵抗の表面抵抗を持つ感光体表面に電荷注入を行うものであるが、好ましくは感光体表面材質の持つトラップ電位に電荷を注入するものではなく、光透過性で絶縁性の結着樹脂に導電性微粒子を分散した電荷注入層の導電性微粒子に電荷を充電して帯電を行う。

【0280】具体的には、電荷輸送層を誘電体、アルミニウム支持体と電荷注入層内の導電性微粒子を両電極板とする微小なコンデンサーに、接触帯電部材で電荷を充電する理論に基づくものである。この際、導電性微粒子は互いに電気的には独立であり、一種の微小なフロート電極を形成している。このため、マクロ的には感光体表面は均一電位に充電、帯電されているように見えるが、実際には微小な無数の充電された導電性微粒子が感光体表面を覆っているような状況となっている。このため、画像露光を行ってもそれぞれの導電性微粒子は電気的に独立なため、静電潜像を保持することが可能になる。

【0281】従って、従来の通常感光体表面に少ないながらも存在していたトラップ準位を導電性微粒子で代用することで、電荷注入性、電荷保持性が向上するのである。

【0282】注入帯電における帯電部材の抵抗値は、注入帯電性と上述の耐ピンホールリーク性から $1\times 10^4\sim 1\times 10^7\Omega\text{cm}$ であることが好ましい。

【0283】注入帯電部材の形状は、ブレード状、ブラシ状でもよいが、周速差を適性に設定する上では、回転可能なローラー状、ベルト状、ブラシローラー状(ブラシロール)が有利と考えられる。

【0284】ローラー状の接触帯電部材としては、材質としては、例えば、ローラーの場合は、例えば特開平1-211799号公報に開示があるが、導電性基体として、鉄、銅、ステンレスなどの金属、カーボン分散樹脂、金属あるいは、金属酸化物分散樹脂が使用できる。弾性ローラーの構成としては、導電性基体上に弾性層、導電層、抵抗層を設けたものが用いられ、ローラー弾性層としては、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、EPDMゴム、ポリウレタンゴム、エポキシゴム、ブチルゴムなどのゴムまたはスポンジや、スチレン-ブタジエン-モブラスチックエラストマー、ポリウレタン系サーモプラスチックエラストマー、ポリエステル系サーモプラスチックエラストマー、エチレン-酢ビサーモプラスチックエラストマーなどのサーモプラスチックエラストマーなどで形成することができ、導電層としては、体積抵抗率が $10^7\Omega\text{cm}$ 以下、望ましくは $10^6\Omega\text{cm}$ 以下である。例えば、金属蒸着膜、導電性粒子分散樹脂、導電性樹脂などが用いられ、具体例として、金属蒸着膜としては、アルミニウム、インジウム、ニッケル、銅、鉄などの蒸着膜が挙げられ、導電性粒子分散樹脂の例とし

ては、カーボン、アルミニウム、ニッケル、酸化チタンなどの導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル塩化ビニル共重合体ポリメタクリル酸メチルなどの樹脂中に分散したものなどが挙げられる。導電性樹脂としては、4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン、ポリエチレンイミンなどが挙げられる。抵抗層は、例えば、体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ の層であり、半導性樹脂、導電性粒子分散絶縁樹脂などを用いることができる。半導性樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリビニルヒドリン、カゼインなどの樹脂が用いられる。導電性粒子分散樹脂の例としては、カーボン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタンなどの導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチルなどの絶縁性樹脂中に少量分散したものなどが挙げられる。

【0285】さらに接触帯電部材としてのローラーの表面には、離型性被膜を設けても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0286】接触帯電部材としての帯電ローラーは、感光体に圧接させて従動回転させても良いし、別途駆動源を設けて感光体に対して周速差をもって回転移動させても良い。

【0287】感光体に圧接させて従動回転する場合には、別途駆動源を設ける必要がなく、画像形成装置全体をシンプルにすることができ装置の小型化に適している。

【0288】感光体に対して周速差をもって回転移動させる場合には、帯電安定性を長期間にわたり得ながら、感光体の高寿命を保ちつつ、かつ帯電ローラーの高寿命を同時に達成することが可能であり、帯電の高安定化、画像形成システムの高寿命化が達成できる。すなわち、接触帯電部材の表面にはトナーが付着しやすく、この付着トナーが帯電を阻害する傾向にあり、感光体表面移動速度と接触帯電部材表面移動速度を異ならせることにより、同一感光体表面に対し実質的により多くの接触帯電部材表面を供給できるために帯電阻害に対し効果を得る。つまり、トナーが帯電部位にきた場合、感光体との付着力の小さいトナーは電界によって帯電部材の方へ移動し、帯電部材表面の抵抗が局所的に変化するため、放電経路が遮断されて、感光体表面に電位がのりにくくなり、その結果帯電不良を発生させるという問題点を効果的に解消する。

【0289】潜像形成工程においては、画像露光手段として、レーザー及びLEDの如き公知の手段が用いられる。近年の高解像性、高画質への要求を鑑みて、より小

さなスポット径を露光できる手段が好ましく、パワーの面からレーザーが特に好ましく用いられる。

【0290】現像工程において、静電潜像を現像するための現像手段としては、トナーのみよりなる一成分系現像剤を用いる一成分系現像方式及びトナー及びキャリアよりなる二成分系現像剤を用いる二成分系現像方式を用いることができる。

【0291】一成分系現像方式として、磁性体をトナー中に含有せしめた磁性トナーを有する一成分系磁性現像剤を用い、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットによる磁氣的拘束力を利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめ現像する方法、及び一成分系現像剤として、磁性体を含有しない非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用い、ブレード及びファブラスを用い、現像スリーブにて強制的に非磁性トナーを圧接させることにより、非磁性トナーを摩擦帯電させて現像スリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめ現像する方法がある。

【0292】また一成分系現像方式には、現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤層を感光体表面に接触させて現像を行なう接触一成分系現像方法と現像剤担持体に担持されている一成分系現像剤層を感光体表面と離間させて非接触状態で現像を行なう非接触一成分系現像方法とがある。

【0293】以下、一成分系現像方法として、非接触一成分系現像方式について説明する。

【0294】非接触一成分系現像方式としては、磁性トナー又は非磁性トナーを有する一成分系現像剤を用いる現像方法が挙げられる。

【0295】ここでは、非磁性トナーを有する一成分系非磁性現像剤を用いる現像方法を図8に示す概略構成図に基づいて説明する。

【0296】現像装置170は、非磁性トナーを有する非磁性一成分系現像剤176を収容する現像容器171、現像容器171に収容されている一成分系非磁性現像剤176を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体172、現像剤担持体上に一成分系非磁性現像剤を供給するための供給ローラー173、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174、現像容器171内の一成分系非磁性現像剤176を攪拌するための攪拌部材175を有している。

【0297】169は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段によりなされる。172は現像剤担持体としての現像スリーブであり、アルミニウム或いはステンレスからなる非磁性スリーブからなる。

【0298】現像スリーブは、アルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズを吹き付けて均一に荒らしたものや、

鏡面処理したもの、或いは樹脂でコートしたものが良い。

【0299】一成分系非磁性現像剤176は現像容器171に貯蔵されており、供給ローラー173によって現像剤担持体172上へ供給される。供給ローラー173はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、現像剤の供給とともに、現像剤担持体172上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥ぎ取りも行っている。現像剤担持体172上に供給された一成分系非磁性現像剤は現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード174によって均一且つ薄層に塗布される。

【0300】弾性塗布ブレードと現像剤担持体との当接圧力は、現像スリーブ母線方向の線圧として0.3～2.5kg/m、好ましくは0.5～1.2kg/mが有効である。当接圧力が0.3kg/mより小さい場合、一成分系非磁性現像剤の均一塗布が困難となり、一成分系非磁性現像剤の帯電量分布がブロードとなりカブリや飛散の原因となる。当接圧力が2.5kg/mを超えると、一成分系非磁性現像剤に大きな圧力がかかり、一成分系非磁性現像剤が劣化するため、一成分系非磁性現像剤の凝集が発生するなど好ましくない。また、現像剤担持体を駆動させるために大きなトルクを要するため好ましくない。即ち、当接圧力を0.3～2.5kg/mに調整することで、本発明のトナーを用いた一成分系非磁性現像剤の凝集を効果的にほぐすことが可能になり、さらに、一成分系非磁性現像剤の帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0301】現像剤層厚規制部材は、弾性ブレード、弾性ローラーを用いることができ、これらは所望の極性に現像剤を帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものをを用いることが好ましい。

【0302】本発明において、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂の如き有機樹脂層を設けても良い。導電性ゴム、導電性樹脂を使用し、さらに金属酸化物、カーボンブラック、無機ウイスキー、無機繊維の如きフィラーや荷電制御剤をブレードのゴム中・樹脂中に分散することにより適度の導電性、帯電付与性を与え、一成分系非磁性現像剤を適度に帯電させることができて好ましい。

【0303】この非磁性一成分現像方法において、ブレードにより現像スリーブ上に一成分系非磁性現像剤を薄層コートする系においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ上の一成分系非磁性現像剤層の厚さを現像スリーブと潜像保持体との対抗空隙長 $\beta$ よりも小さくし、この空隙に交番電界を形成するために、現像スリーブに交流成分を有する現像バイアス電圧を印加するこ

とが好ましい。即ち図8に示すバイアス電源177により、現像スリーブ172に交流成分又は交流成分に直流成分を重畳した現像バイアス電圧を印加することにより、現像スリーブ172上から潜像保持体169への一成分系非磁性現像剤の移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。

【0304】次に、一成分系現像方法として、接触一成分現像方式について説明する。

【0305】接触一成分現像方法としては、非磁性トナーを用いて、例えば図9に示すような現像装置80を用い現像することが可能である。

【0306】現像装置180は、非磁性トナーを有する一成分現像剤188を収容する現像容器181、現像容器181に収納されている一成分現像剤188を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体182、現像剤担持体上に現像剤を供給するための供給ローラー185、現像剤担持体上の現像剤層厚を規制するための現像剤層厚規制部材としての弾性ブレード186、現像容器181内の現像剤188を攪拌するための攪拌部材187を有している。

【0307】現像剤担持体上182としては、ローラー基体183上に、発泡シリコンゴムの如き弾性を有するゴム又は樹脂の如き弾性部材によって形成された弾性層184を有する弾性ローラーを用いることが好ましい。

【0308】この弾性ローラー182は、潜像保持体としての感光体ドラム189の表面に圧接して、弾性ローラー表面に塗布されている一成分系現像剤188により感光体に形成されている静電潜像を現像する共に、転写後に感光体上に存在する不要な一成分現像剤188を回収する。

【0309】本発明において、現像剤担持体は実質的に感光体表面と接触している。これは、現像剤担持体から一成分系現像剤を除いたときに現像剤担持体が感光体と接触しているということを意味する。このとき、現像剤を介して、感光体と現像剤担持体との間に働く電界によってエッジ効果のない画像が得られると同時にクリーニングが行なわれる。現像剤担持体としての弾性ローラー表面或いは、表面近傍が電位を持ち感光体表面と弾性ローラー表面間で電界を有する必要性がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、又は導電性ローラーの表面層に薄層の誘電層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラー上に感光体表面と接触する側の面を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ或いは、絶縁性スリーブで感光体と接触しない側の面に導電層を設けた構成も可能である。

【0310】この一成分系現像剤を担持する弾性ローラーは、感光体ドラムと同方向に回転しても良いし、逆方向に回転しても良い。その回転が同方向である場合、感

光体ドラムの周速に対して、周速比で100%より大きいことが好ましい。100%以下であるとラインの鮮明性が悪いなどの画像品質に問題を生じやすい。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給される現像剤の量は多く、静電潜像に対し現像剤の脱着頻度が多くなり、不要な部分の現像剤は掻き落とされ、必要な部分には現像剤が付与されるという繰り返しにより、静電潜像に忠実な画像が得られる。さらに好ましくは周速比は115%以上が良い。

【0311】現像剤層厚規制部材186は、現像剤担持体182の表面に弾性力で圧接するものであれば、弾性ブレードに限られることなく、弾性ローラーを用いることも可能である。

【0312】弾性ブレード、弾性ローラーとしては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼の如き金属弾性体が使用できる。さらに、それらの複合体であっても使用できる。

【0313】弾性ブレードの場合には、弾性ブレード上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側をブレードの弾性に抗して現像スリーブの順方向或いは逆方向にたわめ状態にしてブレード内面側（逆方向の場合には外面側）をスリーブ表面に適度に弾性押圧をもって当接させる。

【0314】供給ローラー185はポリウレタンフォームの如き発泡材より成っており、現像剤担持体に対して、順又は逆方向に0でない相対速度をもって回転し、一成分系現像剤の供給とともに、現像剤担持体上の現像後の現像剤（未現像現像剤）の剥き取りも行っている。

【0315】現像領域において、現像剤担持体上の一成分系現像剤によって感光体の静電潜像を現像する際には、現像剤担持体に直流成分及び／又は交流成分を有する現像バイアスを印加して現像することが好ましく、より好ましくは、直流成分を有する現像バイアスを印加することが良い。

【0316】上記の非接触一成分現像方法及び接触一成分現像方法においては、いずれも非磁性トナーを有する一成分系現像剤を用いる現像方法について説明したが、磁性トナーを有する一成分系現像剤を用いる現像方法を適用することも可能である。

【0317】次に上記二成分系現像剤を用いた二成分系現像方式について説明する。

【0318】二成分系現像方式は、トナー及びキャリアを有する二成分系現像剤を現像剤担持体上で循環搬送し、潜像保持体とそれに対向する現像剤担持体の現像領域で潜像保持体に保持されている潜像を該現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像するものである。

【0319】キャリアの磁気特性は現像スリーブに内蔵されたマグネットローラーによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0320】本発明の画像形成方法においては、現像スリーブ（現像剤担持体）とこれに内蔵されたマグネットローラーのうち、例えばマグネットローラーを固定して現像スリーブを単体で回転し、二成分系現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、該二成分系現像剤にて潜像保持体表面に保持された静電潜像を現像するものである。

【0321】二成分系現像方法としては、トナーと磁性キャリアとを混合した二成分系現像剤を例えば図10に示すような現像装置120を用い、現像を行なうことができる。

【0322】現像装置120は、二成分系現像剤128を収納する現像容器126、現像容器126に収納されている二成分系現像剤128を担持し、現像領域に搬送するための現像剤担持体としての現像スリーブ121、現像スリーブ121上に形成されるトナー層の層厚を規制するための現像剤層厚規制手段としての現像ブレード127を有している。

【0323】現像スリーブ121は、非磁性のスリーブ基体122内にマグネット123を内包している。

【0324】現像容器126の内部は、隔壁130によって現像室（第1室） $R_1$ と攪拌室（第2室） $R_2$ とに区画され、攪拌室 $R_2$ の上方には隔壁130を隔てトナー貯蔵室 $R_3$ が形成されている。現像室 $R_1$ 及び攪拌室 $R_2$ 内には現像剤128が収容されており、トナー貯蔵室 $R_3$ 内には補給用トナー（非磁性トナー）129が収容されている。なお、トナー貯蔵室 $R_3$ には補給口131が設けられ、補給口131を経て消費されたトナーに見合った量の補給用トナー129が攪拌室 $R_2$ 内に落下補給される。

【0325】現像室 $R_1$ 内には搬送スクリュウ124が設けられており、この搬送スクリュウ124の回転駆動によって現像室 $R_1$ 内の現像剤128は、現像スリーブ121の長手方向に向けて搬送される。同様に、攪拌室 $R_2$ 内には搬送スクリュウ125が設けられ、搬送スクリュウ125の回転によって、補給口131から攪拌室 $R_2$ 内に落下したトナーを現像スリーブ121の長手方向に沿って搬送する。

【0326】現像剤128は、非磁性トナーと磁性キャリアとを有した二成分系現像剤である。

【0327】現像容器126の感光体ドラム119に近接する部位には開口部が設けられ、該開口部から現像スリーブ121が外部に吐出し、現像スリーブ121と感光体ドラム119との間には間隙が設けられている。非磁性材料にて形成される現像スリーブ121には、現像バイアスを印加するためのバイアス印加手段132が配置されている。

【0328】スリーブ基体122に固定された磁界発生手段としてのマグネットローラー、即ち磁石123は、上述したように、現像磁極 $S_1$ とその下流に位置する磁極 $N_3$ と、現像剤128を搬送するための磁極 $N_2$ 、



$S_2$ 、 $N_1$ とを有する。磁石123は、現像磁極 $S_1$ が感光体ドラム119に対抗するようにスリーブ基体122内に配置されている。現像磁極 $S_1$ は、現像スリーブ121と感光体ドラム119との間の現像部の近傍に磁界を形成し、該磁界によって磁気ブラシが形成される。

【0329】現像スリーブ121の上方に配置され、現像スリーブ121上の現像剤128の層厚を規制する規制ブレード127は、アルミニウム、SUS316の如き非磁性材料で作製される。非磁性ブレード127の端部と現像スリーブ121面との距離Aは300~1000 $\mu$ m、好ましくは400~900 $\mu$ mである。この距離が300 $\mu$ mより小さいと、磁性キャリアがこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすいと共に、良好な現像を行なうのに必要な現像剤を塗布することができず濃度の薄いムラの多い現像画像しか得られないという問題点がある。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためには、400 $\mu$ m以上が好ましい。1000 $\mu$ mより大きいと現像スリーブ121上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行えず、感光体ドラム119への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、非磁性の現像ブレード127による現像規制が弱まりトナーのトリボが不足しカブリやすくなるという問題点がある。

【0330】この二成分系現像装置120の現像は、現像剤担持体に交番電界を印加しつつ、トナーと磁性キャリアとにより、構成される磁気ブラシ潜像保持体（例えば、感光体ドラム）119に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）121と感光体ドラム119との距離（S-D間距離）Bは100~1000 $\mu$ mであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 $\mu$ mより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 $\mu$ mを超えると磁石 $S_1$ からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0331】交番電界のピーク間の電圧は500~5000Vが好ましく、周波数は500~10000Hz、好ましくは500~3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、或いはDuty比を変えた波形から選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度がえられにくく、非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0332】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（Vback）

を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。Vbackは、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0333】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V~500Vが好ましく用いられる。

【0334】周波数が500Hzより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0335】十分に画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行なうために現像スリーブ121上の磁気ブラシの感光体ドラム119との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3~8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のパッキングが起き機械の動作を留めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材127と現像スリーブ121との距離Aを調整したり、現像スリーブ121と感光体ドラム119との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0336】なお、感光体上の転写残トナーは、上記の現像器のトナーとキャリアとからなる磁気ブラシによって、現像時に回収される。

【0337】上記の二成分系現像方法において、特に好ましい現像バイアスについて以下に詳述する。

【0338】本発明の画像形成方法においては、潜像保持体と現像剤担持体の間の現像領域に現像電界を形成するため、現像剤担持体に直流成分及び非連続の交流成分を有する現像バイアス電圧を印加することにより、潜像保持体に保持されている静電潜像を現像剤担持体上の二成分系現像剤のトナーで現像することが好ましい。この現像バイアス電圧は、具体的には、現像領域で潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と、現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧と、該第1電圧と該第2電圧の間の第3電圧を現像剤担持体に印加し、潜像保持体と現像剤担持体との間に現像電界を形成する。

【0339】さらに、前述の潜像保持体から現像剤担持体にトナーを向かわせる第1電圧と現像剤担持体から潜像保持体にトナーを向かわせる第2電圧とを現像剤担持体に印加する合計時間、すなわち、交流成分の作用している時間（ $T_1$ ）よりも、該第1電圧と該第2電圧との間の第3電圧を現像剤担持体に印加する時間、すなわち、交流成分の休止している時間（ $T_2$ ）を長くすることが、潜像保持体上でトナーを再配列させ潜像に忠実に



再現する目的で特に好ましい。

【0340】具体的には、現像領域で潜像保持体と現像剤担持体との間に、潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を少なくとも1回形成した後に、潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を所定時間形成することにより、潜像保持体に保持されている静電潜像を現像剤担持体に担持されている二成分系現像剤のトナーで現像するものであり、この潜像保持体から現像剤担持体にトナーが向かう電界と現像剤担持体から潜像保持体にトナーが向かう電界を形成する合計時間( $T_1$ )より潜像保持体の画像部ではトナーが現像剤担持体から潜像保持体に向かい、潜像保持体の非画像部では、トナーが潜像保持体から現像剤担持体に向かう電界を形成する時間( $T_2$ )の方を長くすることが好ましい。

【0341】前述の特定の現像電界、すなわち交番電界を形成して現像する現像方法で、定期的に交番を休止する現像電界を用いて現像を行なった場合に、キャリア付着がより発生しづらいものである。この理由は、いまだ明確ではないが以下のように考えられる。

【0342】すなわち、従来の連続的な正弦波あるいは矩形波においては、高画像濃度を達成しようとして電界強度を強くすると、トナーとキャリアは一体となって潜像保持体と現像剤担持体の間を往復運動し、結果として潜像保持体にキャリアが強く摺擦し、キャリア付着が発生する。この傾向は微粉キャリアが多い程顕著である。

【0343】しかるに、本発明において特定の交流電界を印加すると、1パルスではトナーあるいはキャリアが現像剤担持体と潜像保持体間を往復しきらない往復運動をするため、その後の潜像保持体の表面電位と現像バイアスの直流成分の電位差 $V_{cont}$ が $V_{cont} < 0$ の場合には、 $V_{cont}$ がキャリアを現像剤担持体から飛翔させるように働くが、キャリアの磁気特性とマグネットローラの現像領域での磁束密度をコントロールすることによって、キャリア付着は防止でき、 $V_{cont} > 0$ の場合には、磁界の力および $V_{cont}$ が現像用キャリアを現像剤担持体側に引きつけるように働き、キャリア付着は発生しない。

【0344】キャリアの磁気特性は、現像スリーブに内蔵されたマグネットローラによって影響され、現像剤の現像特性及び搬送性に大きく影響を及ぼすものである。

【0345】本発明においては、マグネットローラを内蔵した現像スリーブ上で、マグネットローラを固定して現像スリーブを単体で回転し、磁性粒子からなるキャリアと絶縁性カラートナーからなる二成分系現像剤を現像スリーブ上で循環搬送し、核二成分系現像剤にて潜像保持体表面に保持された静電潜像を現像するに際して、①該マグネットローラが反発極を有する極構成とし、②現

像領域における磁束密度を500~1200 Gaussとし、③キャリアの飽和磁化が20~70 Am<sup>2</sup>/kgのとき、カラー複写において画像の均一性や階調再現性にすぐれ好適である。

【0346】飽和磁化が70 Am<sup>2</sup>/kg (3000 エルステッドの印加磁場に対し)を超える場合であると、現像時に感光体上の静電潜像に対向した現像スリーブ上のキャリアとトナーにより構成されるブラシ状の穂立ちが固く締まった状態となり、階調性や中間調の再現が悪くなる。飽和磁化が20 Am<sup>2</sup>/kg未満であると、トナー及びキャリアを現像スリーブ上に良好に保持することが困難になり、キャリア付着やトナー飛散抑制が悪化するという問題点が発生しやすくなる。

【0347】転写工程において、転写手段としては、コロナ帯電器、転写ローラまたはベルトが用いられる。更に、転写工程後に感光体上に存在する転写残りトナーを感光体表面を利用して、現像部分に搬送し回収再利用するに際しては、感光体帯電バイアスを変更することなくしても、実現可能であるが、実用上、転写紙ジャム時あるいは画像比率の高い画像を連続してとるなどした場合、過剰量がトナー帯電器に混入する場合が考えられる。

【0348】この場合、電子写真装置の動作中、感光体上に画像を形成しない部分を利用して、帯電器から現像機へとトナーを移動させることが可能である。その画像形成部分とは、前回転写時、後回転時、転写紙間などである。その場合、トナーが帯電器より感光体に移りやすいような帯電バイアスに変更することも好ましく用いられる。帯電器から出やすいバイアスとしては、交流成分のピーク-ピーク間電圧を小さくするあるいは直流成分とする。あるいは、ピーク-ピーク間電圧を同じにして、波形を変更して交流実効値をさげる方法などが挙げられる。

【0349】転写工程においては、(i)潜像保持体上に形成されているトナー画像を記録材上に直接転写することに加えて、(ii)中間転写体を用い、潜像保持体上に形成されているトナー画像をこの中間転写体上に一次転写し、中間転写体上に転写されたトナー画像を中間転写体上から記録材上へ二次転写することも可能である。

【0350】上記の中間転写体を用いて多重トナー像を記録材に一括転写する画像形成方法を図3をもとに説明する。

【0351】潜像保持体としての感光体ドラム3に接触しながら回転する帯電ローラ2により感光ドラム3上に表面電位を持たせ露光手段1により静電潜像を形成する。静電潜像は第1現像器4、第2現像器5、第3現像器6及び第4現像器7により順次現像されそれぞれトナー画像が形成され、このトナー画像は一色ごとに中間転写体11上に多重転写され、多重トナー画像(多色トナ

一画像)が形成される。中間転写体11はドラム状のものが用いられ、外周面に保持部材を張設したもの、基材上に導電付与部材、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫、炭化珪素又は酸化チタンを十分分散させた弾性層(例えばニトリルブタジエンラバー)を有するものが用いられる。ベルト状の中間転写体を用いても良い。中間転写体の硬度は10~50度(JIS K-6301)の弾性層から構成されることや、転写ベルトの場合では転写材(記録材)への転写部でこの硬度を有する弾性層を持つ支持部材で構成されていることが好ましい。感光体ドラム3から中間転写体11への転写は、電源13より中間転写体11の芯金9の上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー画像の転写が行なわれる。保持部材、ベルトの背面からのコロナ放電やローラ帯電を利用しても良い。中間転写体11上の多重トナー画像は転写帯電器14により記録材S上一括転写される。転写帯電器はコロナ帯電器や転写ローラ、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0352】上記のいずれかの方法によって記録材上に転写されたトナー画像は、定着工程において、加熱及び加圧により記録材に定着される。

【0353】図4は、本発明の画像形成方法を実施可能なさらに別の画像形成装置の概略図を示す。

【0354】画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像、現像、転写のプロセスを経て記録材上に形成される。

【0355】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0356】第1の画像形成ユニットPaは、潜像保持体としての30φの電子写真感光体ドラム61aを具備し、この感光体ドラム61aは矢印a方向へ回転移動される。62aは帯電手段としての一次帯電器であり、感光体ドラム61aと接触するように16φスリーブに担持された磁気ブラシ帯電器が用いられている。67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体ドラム61aに静電潜像を形成するための潜像形成手段としての露光装置である。63aは、感光体ドラム61a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー画像を形成するための現像手段としての現像器でありカラートナーを保持している。64aは、感光体ドラム61aの表面に形成されたカラートナー画像を、ベルト状の記録材担持体68によって搬送されて来る記録材の表面に転写するための転写手段としての転写ブレードであり、この転写ブレード64aは、記録材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0357】この第1の画像形成ユニットPaは、一次

帯電器62aによって帯電部において感光体ドラム61aの感光体を均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電潜像を形成し、現像器63aによって、現像部において静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー画像を第1の転写部(感光体と記録材の当接位置)で記録材を担持搬送するベルト状の記録材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって記録材の表面に転写する。

【0358】この第1の画像形成ユニットPaは、感光体ドラムの表面に当接して、転写残トナーを感光体ドラムの表面から除去するためのクリーニング部材を転写部と帯電部との間及び帯電部と現像部との間に有しておらず、現像器が感光体上に存在する転写残トナーのクリーニングを兼ねる現像兼クリーニング方式を用いている。

【0359】本画像形成装置は、上記のような第1の画像形成ユニットPaと同様の構成であり、現像器に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシヤントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラックトナーをそれぞれ用い、各画像形成ユニットの転写部で各カラートナーの記録材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一機上に一回の記録材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器69によって記録材担持体68上から記録材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着器70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0360】定着器70は、一対の40φの定着ローラ71と30φの加圧ローラ72を有し、定着ローラ71は、内部に加熱手段75及び76を有している。73は、定着ローラ上の汚れを除去するウェットである。本発明の場合、73のウェット機構はなくてもかまわない。

【0361】記録材上に転写された未定着のカラートナー画像は、この定着器70の定着ローラ71と加圧ローラ72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力作用により記録材に定着される。

【0362】図4において、記録材担持体68は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80の駆動ローラによって矢印e方向に移動するものである。79は、転写ベルトクリーニング装置であり、81はベルト従動ローラであり、82は、ベルト除電器である。83は記録材ホルダー内の記録材を記録材担持体68に搬送するための一対のレジストローラである。

【0363】転写手段としては、記録材担持体の裏面側

に当接する転写ブレードに代えてローラ状の転写ローラの如き記録材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0364】さらに、上記の接触転写手段に代えて、一般的に用いられている記録材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0365】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることがより好ましい。

【0366】次に、複数色の画像を画像形成部にて形成し、これを同一記録材に順次重ねて転写するようにした画像形成方法を図5をもとに説明する。

【0367】ここでは、第1、第2、第3および第4の画像形成ユニット29<sub>a</sub>、29<sub>b</sub>、29<sub>c</sub>、29<sub>d</sub>が並設されており、各画像形成部はそれぞれ専用の潜像保持体、いわゆる感光ドラム19<sub>a</sub>、19<sub>b</sub>、19<sub>c</sub>および19<sub>d</sub>を具備している。

【0368】感光ドラム19<sub>a</sub>乃至19<sub>d</sub>はその外周側に潜像形成手段23<sub>a</sub>、23<sub>b</sub>、23<sub>c</sub>および23<sub>d</sub>、現像手段17<sub>a</sub>、17<sub>b</sub>、17<sub>c</sub>および17<sub>d</sub>、転写手段24<sub>a</sub>、24<sub>b</sub>、24<sub>c</sub>および24<sub>d</sub>、ならびにクリーニング手段18<sub>a</sub>、18<sub>b</sub>、18<sub>c</sub>および18<sub>d</sub>が配置されている。

【0369】このような構成にて、まず、第1画像形成ユニット29<sub>a</sub>の感光ドラム19<sub>a</sub>上に潜像形成手段23<sub>a</sub>によって原稿画像における、例えばイエロー成分色の静電潜像が形成される。静電潜像は現像手段17<sub>a</sub>のイエロートナーを有する現像剤で可視画像とされ、転写手段24<sub>a</sub>にて、記録材Sに転写される。

【0370】上記のようにイエロー画像が記録材Sに転写されている間に、第2画像形成ユニット29<sub>b</sub>ではマゼンタ成分色の静電潜像が感光ドラム19<sub>b</sub>上に形成され、続いて現像手段17<sub>b</sub>のマゼンタトナーを有する現像剤で可視画像とされる。この可視画像（マゼンタトナー画像）は、上記の第1画像形成ユニット29<sub>a</sub>での転写が終了した記録材Sが転写手段24<sub>b</sub>に搬入されたときに、該記録材Sの所定位置に重ねて転写される。

【0371】以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成ユニット29<sub>c</sub>、29<sub>d</sub>によってシアン色、ブラック色の画像形成が行なわれ、上記同一の記録材Sに、シアン色、ブラック色を重ねて転写するのである。このような画像形成プロセスが終了したならば、記録材Sは定着手段22に搬送され、記録材S上の画像を定着する。これによって記録材S上には多色画像が得られるのである。転写が終了した各感光ドラム19<sub>a</sub>、19<sub>b</sub>、19<sub>c</sub>および19<sub>d</sub>はクリーニング手段18<sub>a</sub>、18<sub>b</sub>、18<sub>c</sub>および18<sub>d</sub>により残留トナーを除去されてクリーニングが行なわれ、引き続き行なわれる次の潜像形成のた

めに供せられる。

【0372】なお、上記画像形成装置では、記録材Sの搬送のために、搬送ベルト25が用いられており、図5において、記録材Sは右側から左側への搬送され、その搬送過程で、各画像形成部29<sub>a</sub>、29<sub>b</sub>、29<sub>c</sub>および29<sub>d</sub>における各転写部24<sub>a</sub>、24<sub>b</sub>、24<sub>c</sub>および24<sub>d</sub>を通過し、転写をうける。

【0373】この画像形成方法において、記録材を搬送する搬送手段として加工の容易性及び耐久性の観点からテトロン（登録商標）繊維のメッシュを用いた搬送ベルトおよびポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂の如き薄い誘電体シートを用いた搬送ベルトが利用される。

【0374】記録材Sが第4画像形成部29<sub>d</sub>を通過すると、AC電圧が除電器20に加えられ、記録材Sは除電され、搬送ベルト25から分離され、その後、定着器22に入り、画像定着され、排出口26から排出される。

【0375】なお、この画像形成方法では、その画像形成部にそれぞれ独立した潜像保持体を具備しており、記録材はベルト式の搬送手段で、順次、各潜像保持体の転写部へ送られるように構成してもよい。

【0376】また、この画像形成方法では、その画像形成部に共通する潜像保持体を具備してなり、記録材は、ドラム式の搬送手段で、潜像保持体の転写部へ繰返し送られて、各色の転写をうけるように構成してもよい。

【0377】更に他の実施形態のフルカラー画像を形成するための画像形成方法を例にして図6に基づいて説明する。

【0378】感光ドラム33上に適当な手段で形成された静電潜像は、矢印の方向へ回転する回転現像ユニット39に取り付けられた現像手段としての現像器36中に例えば第1のカラートナー及びキャリアを有する二成分系現像剤により可視化される。感光体ドラム33上のカラートナー画像は、グリッパー47によって転写ドラム48上に保持されている記録材Sに、転写帯電器44により転写される。

【0379】転写帯電器44には、コロナ帯電器又は接触帯電器が利用され、転写帯電器44にコロナ帯電器が使われる場合には、 $-10\text{ kV} \sim +10\text{ kV}$ の電圧が印加され、転写電流は $-500\text{ }\mu\text{A} \sim +500\text{ }\mu\text{A}$ である。転写ドラム48の外周面には保持部材が張設され、この保持部材はポリフッ化ビニリデン樹脂フィルムやポリエチレンテレフタレートの如きフィルム状誘電体シートによって構成される。例えば、厚さ $100\text{ }\mu\text{m} \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、体積抵抗 $10^{12} \sim 10^{14}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ のシートが用いられる。

【0380】次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器35が感光ドラム33に対向する。そして現像器35中の第2のカラートナー及びキャリアを有する

現像剤により現像され、このカラートナー画像も前記と同一の記録材上に重ねて転写される。

【0381】更に3色目、4色目も同様に行なわれる。このように転写ドラム48は記録材を把持したまま所定回数だけ回転し所定色数のトナー画像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、一色目く二色目く三色目く四色目の順に高めることが感光ドラム上に残る転写残留トナーを少なくするために好ましい。

【0382】トナー画像が多重転写された記録材Sは、分離帯電器45により転写ドラム48より分離され、シリコンオイルを含浸している、あるいは、オイルを含浸しないウェッジを有する加熱加圧ローラー定着器32（あるいはウェッジ機構のない定着器）で定着され、定着時に加色混合されることにより、フルカラー複写画像となる。

【0383】現像器34～37に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパーより、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブルを経由して、回転現像ユニットの中心にあるトナー補給筒に搬送され、各現像器に送られる。

【0384】多重現像一括転写方法について、フルカラー電子写真法プリンターを例にして図7に基づいて説明する。

【0385】感光ドラム103上に帯電器102とレーザ光を用いた露光部101で形成された静電潜像は現像器104、105、106、107により順次トナーを現像して可視化される。現像プロセスにおいては、例えば非接触現像方法が用いられる。非接触現像方法によれば現像器中の現像剤層が像形成体の表面を擦ることがないので、2回目以降の現像工程において先行の現像工程で形成された像を乱すことなく現像を行なうことができる。現像する際は、多色の場合は黒以外の色で、明度、彩度の高い色から現像するのが好ましい。フルカラーの場合は、イエロー、ついでマゼンタあるいはシアンのどちらか、ついでマゼンタあるいはシアンの残った方、最後に黒の順で現像することが好ましい。

【0386】感光ドラム103上に形成された多色多重トナー画像、フルカラートナー画像は転写帯電器109により記録材Sに転写される。転写工程においては、静電転写法が好ましく用いられ、コロナ放電又は接触転写方法が利用される。コロナ放電転写方法とは、記録材Sを介しコロナ放電を生じさせる転写帯電器109を像に対向するように配置し、記録材Sの背面からコロナ放電を作用させ静電的に転写する方法である。接触転写方法とは、記録材Sを介し、転写ローラー、転写ベルトを像形成体に接触させてローラーにバイアスを印加させるか、ベルトの背面から静電的に転写する方法である。この静電転写方法により感光ドラム103の表面に担持された多色トナー画像が一括して記録材Sに転写される。

【0387】多色トナー像が一括転写された記録材S

は、感光ドラム103から分離され熱ローラー定着器112で定着されることにより多色画像となる。

【0388】本発明においては、上記の画像形成方法の説明で用いた画像形成装置を構成する各構成部材のうち複数の構成部材をユニット化して、画像形成装置本体に脱離可能に装着できる装置ユニットを構成することができる。

【0389】本発明の装置ユニットは、静電潜像を現像するためのトナー、該トナーを保有するためのトナー容器、該トナー容器に保有されているトナーを担持し、且つ現像領域に搬送するためのトナー担持体、及び、該トナー担持体に担持されるトナーの層厚を規制するためのトナー層厚規制部材を少なくとも有しており、画像形成装置本体に脱離可能に装着されるものであり、このトナーとして上述した本発明のトナーを用いる。

【0390】このような装置ユニットとしては、例えば図8に示す現像装置170及び図9に示す現像装置180が挙げられる。

【0391】図8に示す現像装置170を装置ユニットとする場合には、トナー容器としての現像容器171、トナーとしての一成分現像剤176、トナー担持体としての現像スリーブ172、及び、トナー層厚規制部材としての弾性ブレード174に加えて、現像剤スリーブ172上に一成分現像剤を供給するための供給ローラー173をユニット化して構成しても良い。

【0392】図9に示す現像装置180を装置ユニットとする場合には、トナー容器としての現像容器181、トナーとしての一成分現像剤188、トナー担持体としての弾性ローラー182、及び、トナー層厚規制部材としての弾性ブレード186に加えて、弾性ローラー182上に一成分現像剤を供給するための供給ローラー185及び現像容器内181内の一成分現像剤188を攪拌するための攪拌部材187をユニット化して構成しても良い。

【0393】さらに図8に示す現像装置170又は図9に示す現像装置180を図5に示すフルカラー画像形成装置の現像手段17a、17b、17c及び17dにそれぞれ用いる場合には、装置ユニットとして、例えば、現像手段17aと潜像保持体としての感光ドラム19aとをユニット化して装置ユニットを構成することができ、この装置ユニットを画像形成装置本体に脱離可能に装着することができる。同様に現像手段17bと感光ドラム19bとを、現像手段17cと感光ドラム19cとを、現像手段17dと感光ドラム19dとをそれぞれユニット化して装置ユニットを構成することができる。

【0394】この場合には、現像手段17a及び感光ドラム19aに加えて、クリーニング手段18aを加えてユニット化した装置ユニットを構成することができる。

【0395】次に、本発明の加熱定着方法について説明する。

【0396】本発明の加熱定着方法は、記録材上にトナー画像を形成し、記録材上に形成されたトナー画像の表面に定着部材を接触させ、且つトナー画像に熱及び圧力を付与することにより、トナー画像を記録材に定着するものであり、記録材へのトナー画像の定着時に、定着部材から記録材のトナー画像の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ であり、このトナー画像を形成するためのトナーとして上述した本発明のトナーを用いるものである。

【0397】本発明に用いられる加熱ローラー方式の定着装置としては、図11に一例の概略図を示し、この図をもとに、本発明の加熱定着方法を説明する。

【0398】本発明の加熱定着方法においては、記録材上に転写された未定着のトナー画像を、加熱ローラー153及び加圧ローラー154を有する加熱加圧定着装置へ導入されて加熱定着され、未定着トナー画像161を有する被記録材160が、図の左方より搬送されて、被記録材160上に定着して右方に排出される。

【0399】本発明の加熱定着方法においては、記録材上160に重ねられた複数色のカラートナー画像を、接触加熱及び加圧する定着部材によって定着する工程を有しており、記録材160へのトナー画像161の定着時に、定着部材である定着ローラー153から記録材160のトナー画像161の定着面に供給されるシリコンオイルの記録材単位面積当たりの塗布量が $0$ 乃至 $1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ 、好ましくは $0$ 乃至 $3 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2$ より好ましくはシリコンオイルを塗布しない( $0 \text{ g/cm}^2$ )ことが良い。

【0400】本発明の定着部材へのシリコンオイルの塗布形態としては、クリーニング手段158(例えばパッドやウェブ)にシリコンオイルを含浸させ供給する簡易な形態が可能である。或は巻き取り式のウェブや、シリコンゴムローラー等にシリコンオイルを含浸させた他のシリコンオイル供給部材を用いて供給してもよい。

【0401】定着装置の機械的構成としては、内部にヒータ155等の加熱手段を有する円筒状の定着ローラー153と加圧ローラー154を有し、記録材160上のトナー画像161が直接接触する側の定着ローラー15

3として弾性ローラーを使用することが好ましい。即ち、定着ローラーが弾性を有する場合は、未定着のトナー画像表面の凹凸に対して定着ローラー表面自身が変形して押圧するために、トナー画像の均一な加熱、加圧が可能となり、光沢性の均一化に一層効果的である。

【0402】弾性を有する定着ローラーの構成例としては、芯金151上に弾性層152及び、離型層163を有するような2層以上の構成としたものが好ましい。

【0403】加圧ローラー154も弾性ローラーを用い、定着ローラー153に対して $20 \sim 60 \text{ kgf}$ 程度の加圧力で加圧するのが好ましい。加圧ローラー154の弾性によりニップ幅が得られ、ニップ幅は $5$ 乃至 $12 \text{ mm}$ 程度が好ましい。加圧ローラー154表層に離型層163を設けるのも好ましい形態である。

【0404】加圧ローラー154にもヒーター155を有する形態が、より精密な温度コントロールを可能にし、トナー画像のグロスの安定のためには好ましいが、加圧ローラー154にはヒーターを用いない形態も可能である。

【0405】必要に応じて記録材160と定着ローラー153または加圧ローラー154との分離爪159や、定着ローラー153または加圧ローラー154表面のクリーニング手段158、バイアス印加電源164を定着装置に設けることも可能である。

【0406】定着ローラー表面温度の好ましい範囲は、プロセススピードにもよるが、例えば通常用いられる $15$ 乃至 $150 \text{ mm/sec}$ 程度のプロセススピードであれば、 $140 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度の範囲が好ましい。

【0407】

【実施例】以上本発明の基本的な構成と特色について述べたが、以下実施例により具体的に説明する。しかしながら、これによって本発明の実施の態様が何ら限定されるものではない。尚、以下の配合における部数は、全て重量部である。

【0408】(樹脂製造例I) 実施例に用いられるポリエステル樹脂を、表1に記載のモノマー組成で脱水縮合法により合成した。得られたポリエステル樹脂の物性を表2に示す。

【0409】

【表1】

ポリイステル	成分a	mol%	成分b	mol%	成分c	mol%	成分d	mol%	成分e	mol%	フタル酸/ 3価以上の多価カルボン酸 単量体mol%
ポリイステルa	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	35	BOC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	16	テレフタル酸	23	トリメリット酸	6	ドデカニルコハク酸	20	3.33
ポリイステルb	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	46	BOC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	5.5	テレフタル酸	35	トリメリット酸	1.5	ドデカニルコハク酸	12	8.00
ポリイステルc	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	51	—	—	テレフタル酸	31	トリメリット酸	5.5	ドデカニルコハク酸	12.5	2.77
ポリイステルd	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	35	BOC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	16	フマル酸	14	トリメリット酸	7	ドデカニルコハク酸	28	4.00
比較ポリイステルe	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	50	—	—	テレフタル酸	32	トリメリット酸	5.5	ドデカニルコハク酸	12.5	2.77
比較ポリイステルf	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	26	BOC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	22	フマル酸	34.5	トリメリット酸	16.5	ドデカニルコハク酸	1	0.06
比較ポリイステルg	POC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	15	BOC <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> /MA	36	フマル酸	47.7	トリメリット酸	0.1	ドデカニルコハク酸	1.2	12.0

【0410】

【表2】

ポリエステル	ポリエステル樹脂分子量分布 (GPC)					THF不溶分 (wt%)	酸価 (mgKOH/g)
	1万以下 M1 (%)	1万超~5万 以下 M2 (%)	5万超~50万 以下 M3 (%)	50万超 M4 (%)	$\times 10^3$ Mw		
ポリエステルa	42	38	16	4	92	0	12
ポリエステルb	45	35	18	2	78	0	7
ポリエステルc	40.1	31	24.6	4.3	141	0	8.6
ポリエステld	39	30	20	11	250	0	10
比較 ポリエステレe	47	41	8	4	185	8	15
比較 ポリエステレf	45	42	10.8	2.2	176	2.5	27
比較 ポリエステレg	50	35	13	2	155	0	8

## 【0411】

## &lt;実施例1&gt;

- ・ポリエステル樹脂 a 90部
- ・銅フタロシアニン顔料 4部  
(C. I. Pigment Blue15:3)
- ・ポリエチレンワックス 2部  
(最大吸熱ピーク102℃、Mn; 670 Mw/Mn; 1.35)
- ・ジルコニウム化合物(A) 4部

【0412】上記材料のうち顔料は樹脂中にブレ分散させた。これらをヘンシェルミキサーで混合した後、120℃に設定した二軸混練押出機にて熔融混練した。

【0413】得られた混練物を冷却後、カッターミルで粗粉碎し、ジェット気流を用いた微粉碎機を用いて微粉碎し、さらに得られた微粉碎品をコアンダ効果を利用した多分割分級装置で分級して、重量平均粒径6.5μmのトナー粒子Aを得た。

【0414】得られたトナー粒子A100部に対し、ヘキサメチルジシラザン10部とジメチルシリコンオイル10部で疎水化処理したメタノールウエッタビリティ80%、BET比表面積120m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体を1.0部、イソブチルトリメトキシシラン20部で処理を行なったメタノールウエッタビリティ70%、BET比表面積200m<sup>2</sup>/gの疎水性γアルミナ微粉体を0.6部添加してヘンシェルミキサーで外添混合してシアントナーAを調製した。表3にそのトナーの処方を示し、表4にトナー物性を示す。

【0415】このシアントナーAを、スチレン-メタクリル酸メチル(共重合体重量比65:35)を約0.35%コーティングした平均粒径45μmのCu-Zn-Fe系フェライトキャリアと、トナー濃度6.0%になるように混合し二成分現像剤Aとした。

【0416】この二成分現像剤Aを、図10に示す二成

分現像装置を有する画像形成装置として市販のフルカラー複写機(カラーレーザーコピー800:キヤノン社製)に用い、転写紙(キヤノンPPC用紙オフィスリーダーA4; 64g/m<sup>2</sup>)上に、トナー載量0.7~0.8mg/cm<sup>2</sup>で、先端余白5mm、幅200×長さ150mmの均一なベタの未定着トナー画像を形成し、図11で示すようなオイル塗布手段を有していない加熱加圧ローラー定着装置を用いた、定着温度が調整できる外部定着装置によって定着試験を行った。

【0417】定着器構成;

定着ローラー; φ40mm、表層PFA(パーフフロロアルコキシエチレン)

加圧ローラー; φ40mm、表層PFA(パーフフロロアルコキシエチレン)

ニップ幅 ; 8mm

総加圧力 ; 40kgf

紙送り速度 ; 110mm/sec

【0418】先に作成した未定着画像を110℃から5℃きざみで200℃までの各温度に設定した定着器を通過させ、定着性(グロス)、非オフセット領域について評価し、OHT透過性についてはOHT上に形成した同様のトナー画像を、OHTモードとして175℃、35mm/secの定着スピードで定着しオーバーヘッドプロジェクター(OHP)に投影し評価した。

【0419】さらに、市販のフルカラー複写機（カラーレーザーコピー800：キヤノン社製）の定着装置を上記定着試験で使した物と同じ、図11で示すようなオイル塗布手段を有していない加熱加圧ローラー定着装置に置き換えた改造機を用い、二成分現像剤Aの耐久試験を23℃/5%RHと30℃/80%RHのそれぞれの環境において、1万枚のプリントにより行なった。評価結果は表5に示す。

【0420】その結果、耐久濃度推移、カブリは良好であった。定着開始点は115℃と低く、フルカラートナーに重要なグロス10以上となる領域が160℃と比較的低い温度域で達成し、しかも200℃までオフセットすることなくグロス20程度を維持し、グロスの温度安定性が良好であった。またOHTにおいても画像はオフセットすることなく、透過性、色再現性に優れた画像が得られた。得られたOHT画像は離型オイルに起因するべたつき感は全く感じられなかった。

【0421】＜実施例2～7＞表3に記載の処方を実施例1と同様にして、表4に示すトナーB～Gを作製し、同様の試験をした結果を表5に示す（但し、混練温度、軸回転数、パドル構成等の混練条件はトナー処方によって変更した）。

【0422】＜比較例1～6＞表3に記載の処方を実施例1と同様にして、表4に示すトナーH～Mを作製し、同様の試験をした結果を表5に示す。但し、トナーIは、実施例1のシアン顔料をカーボンブラックに変更して、ブラックトナーとした。

【0423】以下、本発明のトナー評価方法・評価基準に関して記載する。

#### 【0424】(1) 現像性

30℃/80%RHの環境下で、通常の複写機用普通紙（キヤノンPPC用紙オフィスリーダーA4；64g/m<sup>2</sup>）に1万枚プリントアウト終了時の画像濃度維持により評価した。尚、画像濃度は「マクベス反射濃度計」（マクベス社製）を用いて、原稿濃度が0.00の白地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定した。

A：1.40以上

B：1.30以上1.40未満

C：1.20以上1.30未満

D：1.20未満

#### (2) カブリ

カブリ測定は、23℃/5%RHの環境下で通常の複写機用普通紙（キヤノンPPC用紙オフィスリーダーA4；64g/m<sup>2</sup>）に1万枚プリントアウト終了時の白地部分の白色度を「リフレクトメーター」（東京電色工業社製）により測定し、その白色度の値ともの転写紙の白色度の値の差から、カブリ濃度（%）を算出し評価した。

A：非常に良好（1.0%未満）

B：良好（1.0%以上2.0%未満）

C：普通（2.0%以上3.0%未満）

D：悪い（3.0%以上）

#### (3) 定着性（グロス）

定着性は、複写機用普通紙（キヤノンPPC用紙オフィスリーダーA4；64g/m<sup>2</sup>）上にトナー載り量0.7～0.8mg/cm<sup>2</sup>のベタ画像を作成し、110℃から200℃まで5℃毎の定着ローラー表面温度でそれぞれ定着させ、定着後の画像に対し50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、柔和な薄紙により定着画像を摺擦し、摺擦前後での画像濃度の低下率（%）で評価した。尚、濃度低下率10%以下となる温度を定着開始点とした。

【0425】また、同一定着画像の光沢度（グロス）

は、「ハンディ光沢度計グロスメーターPG-3D」

（東京電色工業社製）を用いて、光の入射角75°の条件で測定した。

#### 【0426】(4) 耐オフセット性

耐オフセット性は、定着テストにおいてオフセットが発生しない温度幅で評価した。

#### 【0427】(5) OHT画像透明性

OHT画像の透明性評価は、OHTモードで定着された画像をオーバーヘッドプロジェクター（OHP）に投影し評価した。

A：透明性、色再現性に優れ、明暗ムラ、オフセットがない。

B：明暗ムラが若干あるが、実用上問題無い。

C：明暗ムラがあり、色再現性に乏しい。

【0428】

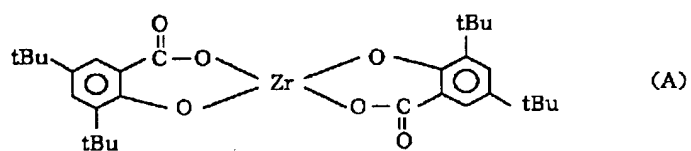
【表3】



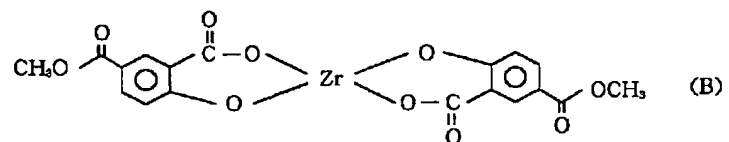
トナー	樹脂	樹脂成分 100重量部 に対する着色剤 の含有量	ワックス					有機金属化合物			
			ワックス	トナー中の 含有量の (wt%)	トナーの 1×10 <sup>4</sup> Pa 最大の吸 熱ピーク の粘度 (mPa・s)	最大吸 熱ピーク (℃)	Mn	Mw/Mn	有機金属化合物 *1	トナー中の 含有量の (wt%)	(3価以上の多 価酸・酸単 体のmol%)× (有機金属化 合物のトナー中の 重量%)
A	ポリエステルa	4.4重量部	ポリエチレンワックスa	2	31	102	670	1.35	ジエニウム化合物(A)	4	24
B	ポリエステルb	4.4重量部	パラフィンワックスb	2	17	75	390	1.50	ジエニウム化合物(A)	3	4.5
C	ポリエステルc	4.4重量部	フィジター-トロップン炭化水素ワックスc	2	21	99	1200	1.70	ジエニウム化合物(B)	4.5	38.5
D	ポリエステルd	4.4重量部	高級アルコール系ワックスd	2	29	105	470	1.97	クロム化合物(C)	5	46.75
E	ポリエステルa	4.4重量部	ポリエチレンワックスe	4.5	測定不能	128	2400	1.25	ジエニウム化合物(A)	4	24
F	ポリエステルa	4.4重量部	ポリエチレンワックスa	2	32	102	670	1.35	アミニウム化合物(D)	4	24
G	ポリエステルb	4.4重量部	パラフィンワックスb	2	15	75	390	1.50	クロム化合物(E)	3	4.5
H	比較ポリエステルe	4.4重量部	ポリエチレンワックスf	3	測定不能	136	1650	1.50	亜鉛化合物(F)	4.5	22
I	比較ポリエステルf	4.4重量部	ポリプロピレンワックスg	3	測定不能	145	830	4.50	クロム化合物(C)	4	66
J	比較ポリエステルg	4.4重量部	ポリエチレンワックスb	2	29	109	550	3.00	クロム化合物(G)	4	0.4
K	比較ポリエステルf	4.4重量部	ポリエチレンワックスa	2	20	102	670	1.35	ジエニウム化合物(A)	4	66
L	ポリエステルa	4.4重量部	ポリプロピレンワックスg	2	測定不能	145	830	4.50	ジエニウム化合物(A)	4	24
M	ポリエステルb	4.4重量部	パラフィンワックスb	10	18	75	390	1.50	ジエニウム化合物(A)	3	4.5

## \* 1: 有機金属化合物

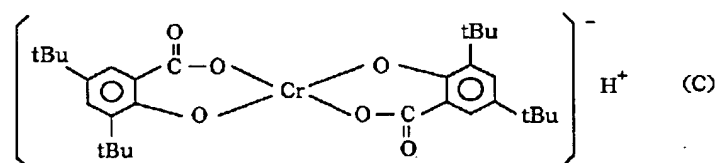
## ・ジルコニウム化合物 (A)



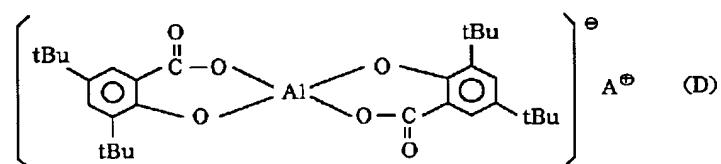
## ・ジルコニウム化合物 (B)



## ・クロム化合物 (C)



## ・アルミニウム化合物 (D)



【0430】

【外7】



トナーNo.	トナーの粘弾性特性											トナーのGPCによる分子量分布										トナーの DSGによる 最大吸 収率(%) (°C)
	G' = 1×10 <sup>3</sup> ~3×10 <sup>4</sup> Pa に達する温度			tan δ						tan δ 170/ tan δ 150	G' 170 (×10 <sup>3</sup> Pa)	G'' 170 (×10 <sup>3</sup> Pa)	G'' = 3× 10 <sup>4</sup> Paの ときtan δ の差	THF 不溶分 (wt%)	分子重 分子量 (×10 <sup>3</sup> )	Mw/Mn	M1 ≤1万	M2 1万<M2 ≤5万	M3 5万<M3 ≤50万	M4 50万 <M4		
				tan δ																		
				G' = 3 ×10 <sup>4</sup> Pa	G' = 2 ×10 <sup>4</sup> Pa	G' = 1 ×10 <sup>4</sup> Pa	G' = 3 ×10 <sup>4</sup> Pa	G' = 2 ×10 <sup>4</sup> Pa	G' = 1 ×10 <sup>4</sup> Pa												170°C	
トナーA	100	105	117	1.17	1.14	1.08	1.94	1.55	1.25	0.32	0.62	0.09	6.4	8.7	535	47.2	35.5	12.5	4.8	82.7	102	
トナーB	96	100	108	1.21	1.14	1.22	1.74	1.44	1.21	0.27	0.47	0.01	5.1	7.2	270	45.0	39.2	8.6	7.2	84.2	75	
トナーC	108	118	132	0.82	0.86	0.96	1.65	1.20	1.38	0.64	1.00	0.14	12.4	11.6	163	39.0	37.6	14.6	8.8	76.6	99	
トナーD	112	119	134	0.79	0.71	0.61	0.56	0.42	1.33	7.50	4.20	0.18	14.9	22.0	104	39.0	36.1	19.1	5.8	75.1	105	
トナーE	101	105	118	1.21	1.12	1.10	1.89	1.53	1.24	0.32	0.60	0.09	8.9	6.9	528	47.2	35.1	12.8	4.9	82.3	128	
トナーF	102	106	116	1.24	1.14	1.00	0.82	0.58	1.41	1.90	1.55	0.20	9.8	6.9	155	48.6	36.4	9.6	5.4	85.0	102	
トナーG	98	102	111	1.68	1.60	1.33	0.80	0.57	1.40	2.32	1.85	0.35	8.1	7.2	325	44.6	38.2	8.4	8.8	82.8	75	
比較例H	105	109	116	1.58	1.44	1.10	0.36	0.32	1.13	7.80	2.80	0.48	26.1	6.3	861	53.6	40.1	5.1	1.2	93.7	136	
比較例I	116	123	135	0.79	0.75	0.65	0.58	0.50	1.36	5.00	3.40	0.14	32.0	23.1	89	42.1	36.6	12.3	9.0	78.7	145	
比較例J	122	128	140	1.35	1.51	1.74	2.05	1.90	1.08	0.88	1.80	0.39	0	31.3	11.5	44.2	45.9	8.2	1.7	90.1	109	
比較例K	117	123	133	0.76	0.80	0.88	1.42	1.15	1.23	2.95	4.20	0.12	15.0	23.1	62	42.5	40.2	11.1	6.2	82.7	102	
比較例L	100	105	118	1.17	1.08	1.03	1.77	1.41	1.26	0.40	0.71	0.14	9.0	6.9	541	47.1	35.3	12.6	5.0	82.4	145	
比較例M	92	96	104	1.21	1.15	1.05	1.99	1.62	1.22	0.11	0.22	0.16	3.2	7.2	192	45.3	40.3	7.9	6.5	85.6	75	

評価結果

	トナー	定着性		グロス 10以上となる温度 (℃)	現像性	カブリ (%)	OHP 透過性	備考
		定着開始 温度 (℃)	オフセット 温度 (℃)					
実施例1	A	115	200以上	160	A	A	A	
実施例2	B	110	185	140	A	B	A	
実施例3	C	120	200以上	170	B	B	B	
実施例4	D	130	200以上	180	B	C	B	
実施例5	E	150	200以上	160	B	B	B	145℃まで 巻き付き
実施例6	F	115	200以上	150	A	A	A	
実施例7	G	110	200以上	140	A	B	B	
比較例1	H	140	150	140	B	C	オフセット	135℃まで 巻き付き
比較例2	I	170	200以上	無し	C	D	黒トナーでの 透過性	165℃まで 巻き付き
比較例3	J	125	180	無し	D	D	オフセット	
比較例4	K	160	200以上	無し	A	A	C	
比較例5	L	160	200以上	160	A	A	A	155℃まで 巻き付き
比較例6	M	110	165	135	C	C	B	

【0433】＜実施例8＞実施例1で用いた市販のフルカラー複写機（カラーレーザーコピー800：キヤノン社製）の改造機の図11で示す定着装置を、定着ローラーの表面にシリコンオイルを含浸させたパッドを当接させて、定着ローラーから記録材のトナー画像定着面に供給されるシリコンオイルの塗布量が、記録材の単位面積当たり $3 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2$ 以下になるように改造した定着装置を用いて画像形成を行なったところ、実施例1と、ほぼ同等の良好な結果が得られた。

【0434】実施例1と同様にOHT評価も行なったが、結果は実施例1と、ほぼ同等の良好な結果が得られ、得られたOHT画像は離型オイルに起因するべたつき感はほとんど感じられず、問題無いレベルであった。

【0435】＜比較例7＞実施例1で用いた市販のフルカラー複写機（カラーレーザーコピー800：キヤノン社製）の改造機の図11で示す定着装置を、定着ローラーの表面に巻き取り式のウェーブを用いたオイル塗布装置により、定着ローラーから記録材のトナー画像定着面に供給されるシリコンオイルの塗布量が、記録材の単位面積当たり $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2$ の範囲になるように改造した定着装置を用いて、比較例1で用いたトナーHを有する二成分現像剤により画像形成を行なったところ、定着ローラーへの巻き付きとオフセットの発生しない領域が $110 \sim 180^\circ\text{C}$ まで広がったが、得られたOHT画像は離型オイルに起因するべたつき感が不快に感じられた。

【0436】＜実施例9＞実施例1で用いた銅フタロシアン系顔料に代えて、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー113及び、カーボンブラックを用いることを除いては、実施例1と同様に、マゼンタトナーN、イエロートナーO、及びブラックトナーPをそれぞれ調製した。このマゼンタトナーN、イエロートナーO、及びブラックトナーPに対して実施例1と同様に、キャリアを混合して二成分現像剤をそれぞれ得た。

【0437】実施例1の二成分現像剤及び得られた3色の二成分現像剤を、実施例1で用いた市販のフルカラー複写機（カラーレーザーコピー800：キヤノン社製）の改造機に用いてフルカラー画像の形成を行なった。

【0438】その結果、オイルレス定着であるにもかかわらず、4色フルカラーの連続プリントにおいて、定着分離に関するトラブルは全くなく、色再現性の良好な画像が得られた。また、連続複写にもかかわらずグロスの変動は見られず、ギラツキのない自然な光沢（グロス15～25程度）の画像が終始安定して得られた。さらに、OHTモードとして $175^\circ\text{C}$ 、 $35 \text{ mm/sec}$ の定着スピードで定着して得られたOHTのフルカラー画像は、離型オイルに起因するべたつき感は全く感じられなかった。

【0439】さらに、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）に投影してみたところ、色再現性、透過性とも優れていた。

【0440】(樹脂製造例I I) 実施例に用いられるポリエステル樹脂を、表6に記載のモノマー組成で脱水縮合法により合成した。得られたポリエステル樹脂の物性を

を表7に示す。

【0441】

【表6】

ポリエステル	成分a	mol%	成分b	mol%	成分c	mol%	成分d	mol%	成分e	mol%	ソフトセグメントmol%/3価以上の多価カルボン酸単量体mol%
ポリエステルh	POEスフェノールA	20	EOEスフェノールA	31	テレフタル酸	30	トリメリット酸	4	ドデセニルコハク酸	15	3.75
ポリエステルi	POEスフェノールA	15	EOEスフェノールA	35	テレフタル酸	15	フマル酸	35	—	—	—
ポリエステルj	POEスフェノールA	49	—	—	テレフタル酸	20	トリメリット酸	6	ドデセニルコハク酸	25	6.25
ポリエステルk	POEスフェノールA	30	EOEスフェノールA	15	フマル酸	40	トリメリット酸	15	—	—	—

【0442】

【表7】

ポリエステル	ポリエステル樹脂分子分布 (GPC)					THF不溶分 (wt%)	酸価 (mgKOH/g)
	1万以下 M1 (%)	1万超～5万 以下 M2 (%)	5万超～50万 以下 M3 (%)	50万超 M4 (%)	Mw		
ポリエステルh	47.6	39.7	10.1	2.6	5万	0	14
ポリエステルi	72.0	28.0	0	0	1.5万	0	10
ポリエステルj	38.5	35.2	20.7	5.6	15万	2	25
ポリエステルk	40.5	28.1	21.9	9.5	20万	20	10

【0443】

<実施例10>

- ・ポリエステル樹脂 i 45部
- ・ポリエステル樹脂 j 45部
- ・銅フタロシアニン顔料 4部  
(C. I. Pigment Blue 15:3)
- ・ポリエチレンワックス 2部  
(最大吸熱ピーク102℃、Mn; 670 Mw/Mn; 1.35)
- ・ジルコニウム化合物(A) 4部

【0444】上記材料を用い、実施例1と同様の方法により重量平均粒径6.7μmのトナー粒子Qを得た。得られたトナー粒子Q 100部に対し、ヘキサメチルジシラザン10部とジメチルシリコンオイル10部で疎水化処理したメタノールウエックビリティ80%、BET比表面積120m<sup>2</sup>/gの疎水性シリカ微粉体を0.4部、イソブチルトリメトキシシラン20部で処理を行なったメタノールウエックビリティ70%、BET比表面積200m<sup>2</sup>/gの疎水性γアルミナ微粉体を0.8部添加してヘンシェルミキサーで外添混合してシアントナーQを調製した。表8にそのトナーの処方を示し、表9にトナー物性を示す。

【0445】このシアントナーQを、図8に示す現像装置を有する画像形成装置として、市販レーザービームプリンターLBP-2160(キヤノン社製)に用い、実施例1と同様、転写紙(キヤノンPPC用紙オフィスリ

ーダーA4; 64g/m<sup>2</sup>)上に、トナー載量0.7～0.8mg/cm<sup>2</sup>で、先端余白5mm、幅200×長さ150mmの均一なベタの未定着トナー画像を形成し、図11で示すようなオイル塗布手段を有していない加熱加圧ローラー定着装置を用いた、定着温度が調整できる外部定着装置によって定着試験を行った。

【0446】先に作成した未定着画像を120℃から10℃きざみで200℃までの各温度に設定した定着器を通過させ、定着性(グロス)、非オフセット領域について評価し、OHT透過性についてはOHT上に形成した同様のトナー画像を、OHTモードとして175℃、35mm/secの定着スピードで定着しオーバーヘッドプロジェクター(OHP)に投影し評価した。さらに定着ローラーへの巻付き性が不利な条件での評価をするために、トナー載量を約1.5倍の1.1～1.2mg/cm<sup>2</sup>にして巻付き性のみの評価を行った。

【0447】結果は表10に示す通り、巻付き、オフセットを発生することなく、グロス10から25の良好な光沢の画像が得られた温度域は160℃から200℃と幅広く、良好な結果が得られた。

【0448】さらに、OHTにおいても画像はオフセットすることなく、透過性、色再現性に優れた画像が得られた。得られたOHT画像は離型オイルに起因するべたつき感は全く感じられなかった。

【0449】＜実施例11～13＞表8に記載の処方で実施例1と同様にして、表9に示すトナーQ～Tを作製

し、実施例10と同様の試験をした結果を表10に示す（但し、混練温度、軸回転数、パドル構成等の混練条件はトナー処方によって変更した）。

【0450】＜比較例8～10＞表8に記載の処方で実施例1と同様にして、表9に示すトナーU～Wを作製し、実施例10と同様の試験をした結果を表10に示す（但し、混練温度、軸回転数、パドル構成等の混練条件はトナー処方によって変更した）。

【0451】

【表8】

トナー	樹脂  混合比率	樹脂成分 100重量部に 対する着色剤 の含有量	ワックス						有機金属化合物		
			ワックス	トナー中の 含有量 (wt%)	トナーのG' #1 ×10 <sup>3</sup> Paのとき のワックスの粘度 (mPa・s)	最大吸 熱ピーク (℃)	Mn	Mw/Mn	有機金属化合物	トナー中の 含有量 (wt%)	(3価以上の多 価カルボン酸単 量体mol%) × (有機金属化 合物のトナー中の 重量%)
Q	ポリエステル i (50) ポリエステル j (50)	4.4重量部	ポリエステルワックスa	2	32	102	670	1.35	ジニウム化合物(A)	4	12
R	ポリエステル i (30) ポリエステル j (70)	4.4重量部	フィッソートロブ 炭化水素ワックスc	2	23	99	1200	1.70	アルミニウム化合物(D)	2	8.4
S	ポリエステル h	4.4重量部	ポリエステルワックスa	2	20	102	670	1.35	クロム化合物(E)	6	24
T	ポリエステル j	4.4重量部	ポリエステルワックスa	2	29	102	670	1.35	クロム化合物(E)	0.5	3
U	ポリエステル i (70) ポリエステル j (30)	4.4重量部	ポリエステルワックスe	2	測定不能	128	2400	1.25	アルミニウム化合物(D)	4	7.2
V	ポリエステル i (70) ポリエステル k (30)	4.4重量部	ポリエステルワックスa	2	39	102	670	1.35	ジニウム化合物(A)	4	18
W	ポリエステル i	4.4重量部	パフイソワックスb	2	21	75	390	1.50	アルミニウム化合物(D)	4	—

【0452】

【表9】

トナー	トナーの粘弾性特性											トナーのGPCによる分子量分布								トナーのGPCによる最大吸熱ピーク温度 (°C)
	tan δ						tan δ 170/ tan δ 150	G' 170 (Pa) (×10 <sup>4</sup> )	G'' 170 (Pa) (×10 <sup>4</sup> )	G' - 3 × G'' 170 (Pa) (×10 <sup>4</sup> )		THF 不溶分 (wt%)	分子量 (×10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn	M1 ≤1万	1万<M2 ≤5万	5万<M3 ≤50万	50万<M4 ≤100万		
	tan δ																			
	G' = 3 × 10 <sup>4</sup> Pa	G' = 2 × 10 <sup>4</sup> Pa	G' = 1 × 10 <sup>4</sup> Pa	G' = 3 × 10 <sup>4</sup> Pa	G' = 2 × 10 <sup>4</sup> Pa	G' = 1 × 10 <sup>4</sup> Pa													170°C	
トナー-Q	100	105	117	1.22	1.12	1.13	1.97	1.55	0.29	0.57	0.09	5.3	6.5	535	52	30	18	10	82	102
トナー-R	107	114	128	0.91	0.94	1.02	1.78	1.50	0.63	1.12	-0.11	9.8	11.0	280	40	36	16	8	76	99
トナー-S	110	115	134	0.93	0.79	0.60	0.55	0.51	5.5	3.0	0.33	12.1	10.0	140	38	36	19	7	74	102
トナー-T	102	107	126	1.44	1.42	1.51	1.90	1.61	0.41	0.78	-0.07	4.4	11.0	220	47	37	10	6	84	102
トナー-U	105	109	118	1.74	1.64	1.53	0.69	0.65	1.80	1.12	0.21	2.1	6.5	63	60	36	2	2	96	128
トナー-V	105	109	116	1.60	1.42	1.10	0.42	0.32	6.0	2.5	0.50	15.6	6.5	84	55	39	5	1	94	102
比較トナー-W	89	94	99	3.6	4.2	4.4	1.86	2.2	0.22	0.41	-0.8	0	6.5	32	47	48	4	1	95	75



	トナーNo.	トナー積り量0.7~0.8mg/cm <sup>2</sup> の定着試験結果(数値はグロス値)									トナー積り量1.1~1.2mg/cm <sup>2</sup> のときの巻付き性評価結果	OHT透過性	備考
		120℃	130℃	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃			
実施例10	トナーQ	3.1	5.1	6.8	9.7	14.6	18.3	21.8	22.3	16	120~200℃	A	
実施例11	トナーR	4.1	5.6	8.2	11.3	15.8	19.6	21.1	21.1	13.9	120~190℃	A	
実施例12	トナーS	1.9	2.6	3.5	2.7	5.0	7.0	8.3	10.2	10.9	120~200℃	B	
実施例13	トナーT	5.3	9.5	12.5	20.3	25.8	29.4	26.5	19.5	×	120~160℃	A	
比較例8	比較トナーU	×	×	×	14.3	21.1	23.2	26.6	×	×	150~160℃	A	OHT若干オフセット
比較例9	比較トナーV	×	6.5	10.7	17.2	21.2	×	×	×	×	130~140℃	—	OHTオフセット
比較例10	比較トナーW	22	28.8	×	×	×	×	×	×	×	130℃	—	OHTオフセット

×：巻付き／オフセット発生

—：オフセット発生により評価不能

【0454】＜実施例14＞実施例10で用いた銅フタロシアニン系顔料に代えて、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー113及びカーボンブラックを用いることを除いては、実施例10と同様に、マゼンタトナーX、イエロートナーY、及びブラックトナーZをそれぞれ調製した。

【0455】得られたX、Y、Zの3色のトナーと実施例10のシアントナーQを実施例10で用いた、図11の定着装置を有する市販レーザービームプリンターLB P-2160（キヤノン社製）に用い、フルカラー画像の形成を行なった。

【0456】その結果、オイルレス定着であるにもかかわらず、4色フルカラーの連続プリントにおいて、定着分離に関するトラブルは全くなく、色再現性の良好な画像が得られた。また、連続複写にもかかわらずグロスの変動は見られず、ギラつきのない自然な光沢（グロス15~25程度）の画像が終始安定して得られた。さらに、OHTモードとして175℃、35mm/secの定着スピードで定着して得られたOHTのフルカラー画像は、離型オイルに起因するべたつき感は全く感じられなかった。

【0457】さらに、オーバーヘッドプロジェクター（OHP）に投影してみたところ、色再現性、透過性とも優れていた。

【0458】＜実施例15＞実施例14で用いたマゼンタトナーX、イエロートナーY、ブラックトナーZ、及び実施例10のシアントナーQを用い、図4に示すような、定着ローラー71の表面にシリコンオイルを含浸させたウェッジ70によりシリコンオイルの塗布量が、記録材の単位面積当たり $3 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2$ 以下になるように供給される定着装置を有するレーザービームプリンター試作機にてフルカラー画像の形成を行なった。

【0459】結果は実施例14と、ほぼ同等の良好な結果が得られ、さらに、得られたOHT画像は離型オイルに起因するべたつき感はほとんど感じられず、問題無いレベルであった。

【0460】

【発明の効果】本発明によれば、定着装置にシリコンオイル等の離型剤を供給しない定着方式に適応可能であり、定着ローラーへの巻付き、オフセット対してラチチュードが広いトナーを提供することが可能である。

【0461】さらに定着可能温度領域が広く、適度なグロスの画像が幅広い温度域で安定して得られ、装置の小型化による定着器の熱容量の減少や、高速での連続プリントによる定着ロールの温度変化に対しても画像にグロス差が生じることなく、幅広い温度域で適度なグロスの画像が得られるトナーを提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のトナーの貯蔵弾性率（ $G'$ ）曲線、損失弾性率（ $G''$ ）曲線、及び $\tan \delta$ の曲線を示す図である。

【図2】実施例1のトナーの分子量分布を示す図である。

【図3】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の例を示す概略図である。

【図4】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【図5】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【図6】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【図7】本発明の画像形成方法を実施し得る画像形成装置の他の例を示す概略図である。

【図8】非接触一成分現像方法による現像装置の概略図である。

【図9】接触一成分現像方法による現像装置の概略図である。

【図10】二成分現像剤を用いる現像装置の概略図である。

【図11】加熱定着装置の概略図である。

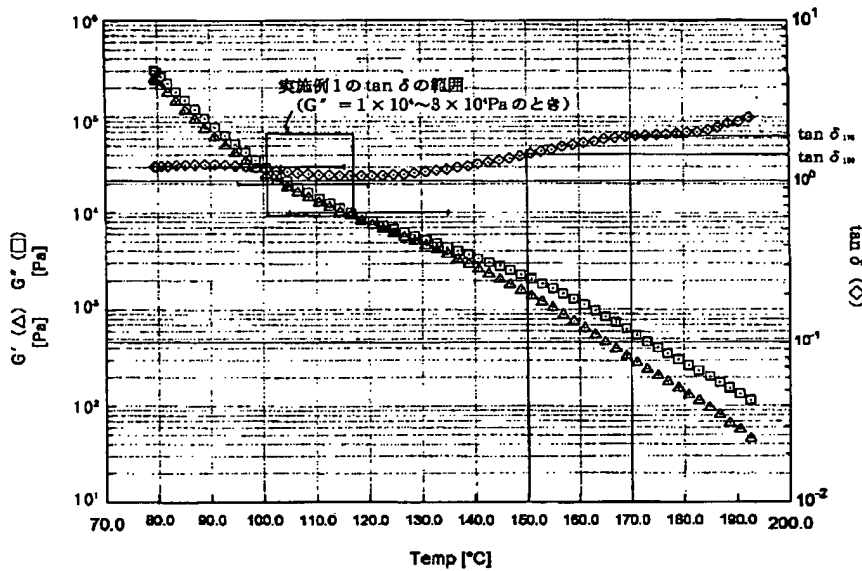
【符号の説明】

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1 露光手段                    | 61a 感光体ドラム          |
| 2 帯電ローラ                   | 62a 一次帯電器           |
| 3 感光ドラム                   | 63a 現像器             |
| 4 現像器                     | 64a 転写ブレード          |
| 5 現像器                     | 65a トナーホッパー         |
| 6 現像器                     | 66a 補給ローラ           |
| 7 現像器                     | 67a 露光装置            |
| 8 感光ドラムクリーナー              | 68 記録材担持体           |
| 9 芯金                      | 69 分離帯電器            |
| 10 保持部材                   | 70 定着器              |
| 11 中間転写体                  | 71 定着ローラ            |
| 12 中間転写体クリーナー             | 72 加圧ローラ            |
| 13 電源                     | 73 ウェップ             |
| 14 転写帯電器                  | 75, 76 加熱手段         |
| 15 分離除電器                  | 78 温度検知手段           |
| 16 帯電器                    | 79 転写ベルトクリーニング装置    |
| 17 現像手段                   | 80 駆動ローラ            |
| 18 クリーニング手段               | 81 ベルト従動ローラ         |
| 19 感光ドラム                  | 82 ベルト除電器           |
| 20 分離除電器                  | 83 レジストローラ          |
| 22 定着器                    | 84 給紙ローラ            |
| 23 潜像形成手段                 | 101 露光手段            |
| 24 転写手段                   | 102 帯電手段            |
| 25 搬送ベルト                  | 103 感光ドラム           |
| 26 排出部                    | 104 現像器             |
| 27 吸着帯電器                  | 105 現像器             |
| 28 分離除電放電部                | 106 現像器             |
| 29 画像形成ユニット               | 107 現像器             |
| 31 露光手段                   | 108 感光ドラムクリーナー      |
| 32 定着器                    | 109 転写帯電器           |
| 33 感光ドラム                  | 110 分離除電器           |
| 34 現像器                    | 111 除電器             |
| 35 現像器                    | 112 定着器             |
| 36 現像器                    | 119 感光体ドラム          |
| 37 現像器                    | 120 現像装置            |
| 38 感光ドラムクリーナー             | 121 現像スリーブ（現像剤担持体）  |
| 39 回転現像ユニット               | 122 スリーブ基体          |
| 44 転写帯電器                  | 123 磁石              |
| 45 分離帯電器                  | 124 搬送スクリュウ         |
| 46 帯電器                    | 125 搬送スクリュウ         |
| 47 グリッパ                   | 126 現像容器            |
| 48 転写ドラム                  | 127 現像ブレード          |
| 49 分離爪                    | 128 二成分現像剤          |
| 60a 転写バイアス印加手段（接地していても良い） | 129 補給用トナー          |
|                           | 130 隔壁              |
|                           | 131 補給口             |
|                           | 169 静電潜像担持体（感光体ドラム） |
|                           | 170 現像装置            |
|                           | 171 現像容器            |
|                           | 172 現像スリーブ（現像剤担持体）  |

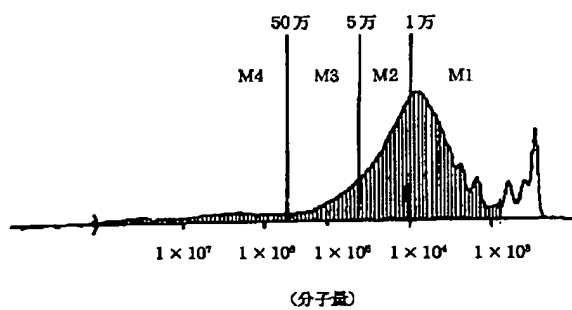
173 現像剤供給ローラー  
 174 弾性ブレード (現像ブレード)  
 175 攪拌部材  
 176 一成分非磁性現像剤  
 180 現像装置  
 181 現像容器  
 182 現像スリーブ (現像剤担持体)

183 ローラー基体  
 184 弾性層  
 185 現像剤供給ローラー  
 186 弾性ブレード (現像ブレード)  
 187 攪拌部材  
 188 一成分現像剤  
 189 感光体ドラム

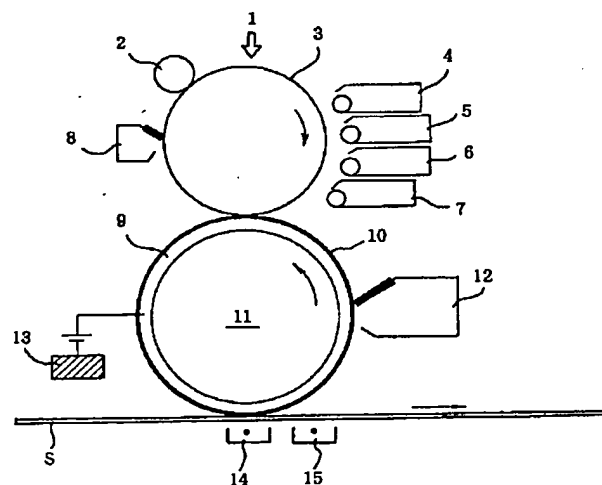
【図1】



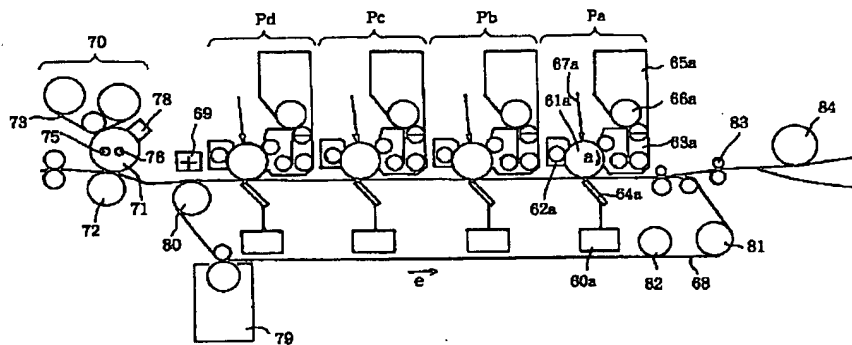
【図2】



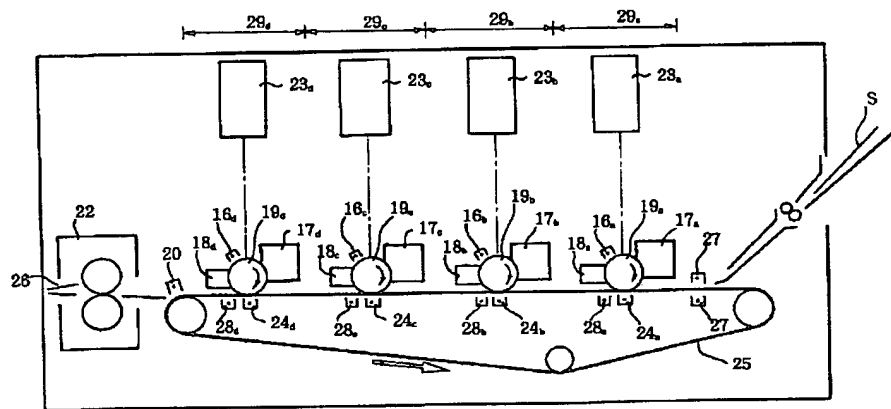
【図3】



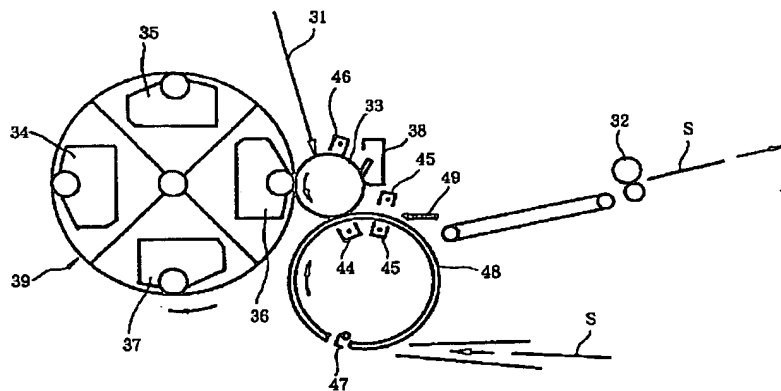
【図4】



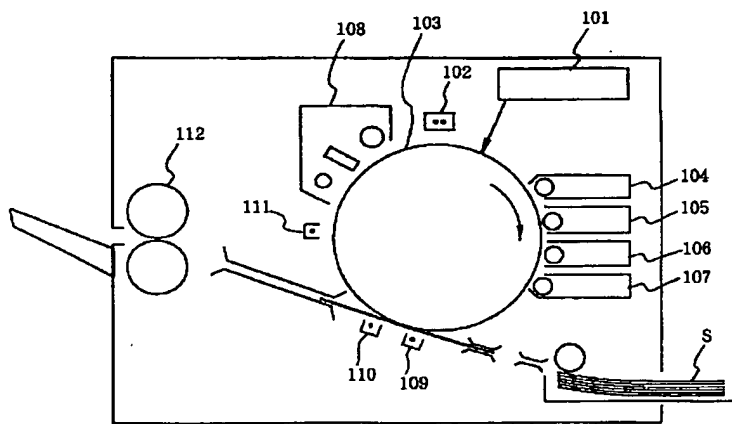
【図5】



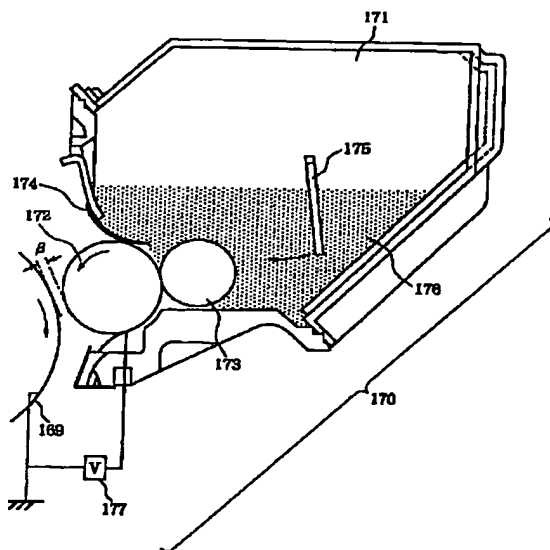
【図6】



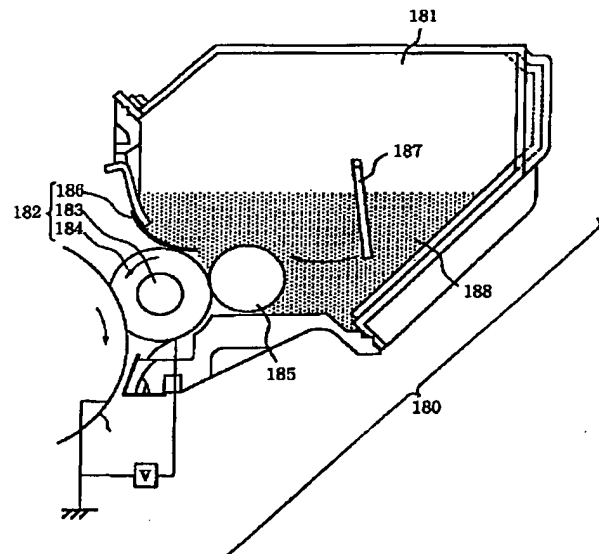
【図7】



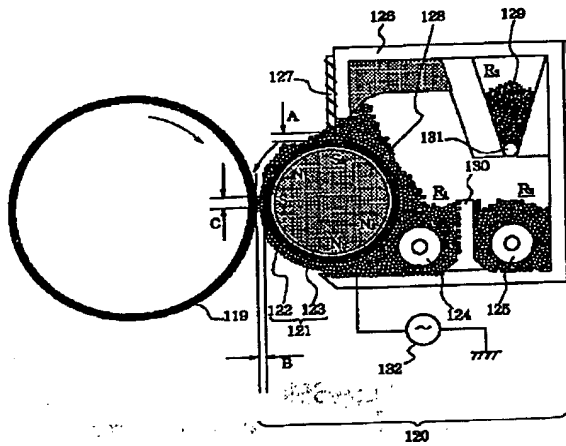
【図8】



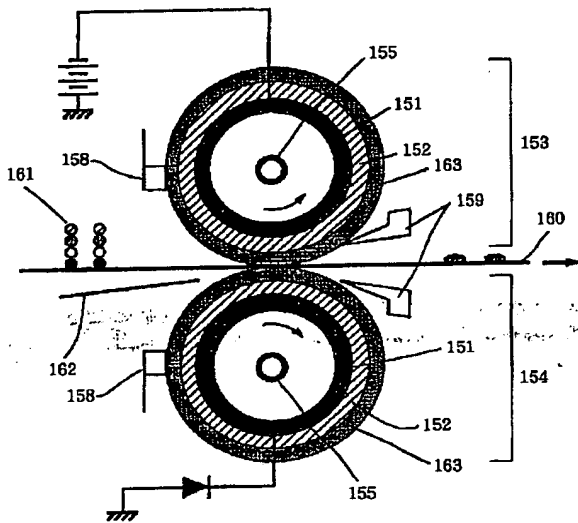
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>G 0 3 G 9/113  
15/01

識別記号

1 1 4

15/08

5 0 6

15/16

15/20

1 0 1

F I

G 0 3 G 15/20  
9/08

ターコード (参考)

1 0 1

1 0 1

3 2 5

3 3 1

3 4 4

3 6 1

9/10

3 5 1

(72)発明者 吉田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

(72)発明者 唐木 由紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内